

<p>(51) 国際特許分類6 H01F 1/11</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO99/34376</p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)</p>																	
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05970</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月25日(25.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">特願平9/358552</td> <td style="width: 30%;">1997年12月25日(25.12.97)</td> <td style="width: 10%;">JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/73998</td> <td>1998年3月23日(23.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/193662</td> <td>1998年6月24日(24.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/318466</td> <td>1998年11月10日(10.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/332498</td> <td>1998年11月24日(24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.)(JP/JP) 〒100-8351 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高見 崇(TAKAMI, Takashi)(JP/JP) 久保田裕(KUBOTA, Yutaka)(JP/JP) 〒360-0842 埼玉県熊谷市新堀新田450 Saitama, (JP) 緒方安伸(OGATA, Yasunobu)(JP/JP) 〒366-0052 埼玉県深谷市上柴町西4丁目5-14 Saitama, (JP)</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(74) 代理人 弁理士 高石橋馬(TAKAISHI, Kitsuma) 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂6丁目67番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SI, TR, US, YU, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05970</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月25日(25.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">特願平9/358552</td> <td style="width: 30%;">1997年12月25日(25.12.97)</td> <td style="width: 10%;">JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/73998</td> <td>1998年3月23日(23.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/193662</td> <td>1998年6月24日(24.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/318466</td> <td>1998年11月10日(10.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/332498</td> <td>1998年11月24日(24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.)(JP/JP) 〒100-8351 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高見 崇(TAKAMI, Takashi)(JP/JP) 久保田裕(KUBOTA, Yutaka)(JP/JP) 〒360-0842 埼玉県熊谷市新堀新田450 Saitama, (JP) 緒方安伸(OGATA, Yasunobu)(JP/JP) 〒366-0052 埼玉県深谷市上柴町西4丁目5-14 Saitama, (JP)</p>	特願平9/358552	1997年12月25日(25.12.97)	JP	特願平10/73998	1998年3月23日(23.03.98)	JP	特願平10/193662	1998年6月24日(24.06.98)	JP	特願平10/318466	1998年11月10日(10.11.98)	JP	特願平10/332498	1998年11月24日(24.11.98)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 高石橋馬(TAKAISHI, Kitsuma) 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂6丁目67番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SI, TR, US, YU, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05970</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月25日(25.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">特願平9/358552</td> <td style="width: 30%;">1997年12月25日(25.12.97)</td> <td style="width: 10%;">JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/73998</td> <td>1998年3月23日(23.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/193662</td> <td>1998年6月24日(24.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/318466</td> <td>1998年11月10日(10.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/332498</td> <td>1998年11月24日(24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.)(JP/JP) 〒100-8351 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高見 崇(TAKAMI, Takashi)(JP/JP) 久保田裕(KUBOTA, Yutaka)(JP/JP) 〒360-0842 埼玉県熊谷市新堀新田450 Saitama, (JP) 緒方安伸(OGATA, Yasunobu)(JP/JP) 〒366-0052 埼玉県深谷市上柴町西4丁目5-14 Saitama, (JP)</p>	特願平9/358552	1997年12月25日(25.12.97)	JP	特願平10/73998	1998年3月23日(23.03.98)	JP	特願平10/193662	1998年6月24日(24.06.98)	JP	特願平10/318466	1998年11月10日(10.11.98)	JP	特願平10/332498	1998年11月24日(24.11.98)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 高石橋馬(TAKAISHI, Kitsuma) 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂6丁目67番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SI, TR, US, YU, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>			
特願平9/358552	1997年12月25日(25.12.97)	JP																	
特願平10/73998	1998年3月23日(23.03.98)	JP																	
特願平10/193662	1998年6月24日(24.06.98)	JP																	
特願平10/318466	1998年11月10日(10.11.98)	JP																	
特願平10/332498	1998年11月24日(24.11.98)	JP																	
<p>(54) Title: FERRITE MAGNET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 フェライト磁石及びその製造方法</p>																			
<p>(57) Abstract</p> <p>A ferrite magnet which has a basic composition represented by the general formula <math>(A_x 1 x^R x^{O-n} (Fe 1 y^M y) 2^O 3?)</math> (proportion of atoms), wherein A is Sr and/or Ba; R is at least one of rare earth elements including Y; M is at least one member selected from the group consisting of Co, Mn, Ni, and Zn; and x, y, and n each is a number satisfying the relationships <math>0.01 \leq x \leq 0.4</math>, <math>[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]</math>, and <math>5 \leq n \leq 6</math> and which has a substantially magnetoplumbite-type crystal structure. The ferrite magnet is obtained by homogeneously mixing a compound of Sr and/or Ba with an iron compound, calcining the mixture, pulverizing the resultant calcination powder, during which at least one of compounds of elements R and M is added, and sintering the resultant mixture. Alternatively, at least one of compounds of elements R and M may be added in the mixing step before calcination in an amount of 0 to 80 at.%, excluding 0 at.%, in terms of element amount.</p>																			

一般式： $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$  (原子比率) (ただし、AはSr及び／又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、MはCo、Mn、Ni及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、x、y及びnはそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.4$ ,  $[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ , 及び $5 \leq n \leq 6$ を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトブランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石は、Sr及び／又はBaの化合物と鉄化合物とを均一に混合した後仮焼し、得られた仮焼粉の粉碎工程でR元素及び／又はM元素を化合物の状態で添加し、焼結することにより得られる。また仮焼前の混合工程で、R元素及び／又はM元素の化合物を0原子%超で80原子%以下(元素基準)の割合で添加しても良い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴィエトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

## 明細書

## フェライト磁石及びその製造方法

## 技術分野

本発明は広範囲な磁石応用品分野、例えば自動車又は電気機器用の回転機、複写機用のマグネットロール等において極めて有用な実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石であって、従来のフェライト磁石に比較して高い保磁力  $iH_c$ （又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度  $B_r$ ）を有し、所望に応じて高い角形比（ $H_k/iH_c$ ）を有するマイクロ組織を有する高性能フェライト磁石、及びその製造方法に関する。

## 背景技術

フェライト磁石は、例えばモータ、発電機等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近では特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、また電気機器用回転機分野では高効率化を目的として、それぞれより高い磁気特性を有するフェライト磁石が求められている。

従来から Sr フェライト又は Ba フェライト等の高性能焼結磁石は、例えば以下のような工程を経て製造されている。まず酸化鉄と Sr 又は Ba の炭酸塩等を混合後、仮焼によりフェライト化反応を起こさせ、仮焼クリンカーを製造する。次いで仮焼クリンカーを粗粉碎し、それに焼結挙動の制御を目的とした  $SiO_2$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$  等や、 $iH_c$  の制御を目的とした  $Al_2O_3$  又は  $Cr_2O_3$  等を添加し、溶媒中で平均粒径が  $0.7\sim 1.2\mu m$  になるまで微粉碎する。微粉碎されたフェライト原料を含有するスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形する。得られた成形体を乾燥後焼結し、最後に所望の形状に加工する。このような方法により製造するフェライト磁石を高性能化するには、下記の通り主として 5 通りの方法がある。

第 1 の方法は微粒化法である。焼結体における結晶粒の大きさが、マグネトプランバイト（M）型 Sr フェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約  $0.9\mu m$  に近いと  $iH_c$  は最大となるため、焼結時の結晶粒成長を見込んで、平均粒径が例えば  $0.7\mu m$  以下になるように微粉碎すればよい。しかしながらこの方法には、微粒化

するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題がある。

第 2 の方法は焼結体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを極力均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値（約  $0.9\mu\text{m}$ ）とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も  $iH_c$  の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産の場合にはボールミルやアトライター等の粉碎機を用いざるを得ず、微粉碎による磁気特性の改善の程度には自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第 3 の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本方法における具体的手段としては、界面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第 4 の方法は焼結体の密度を向上させることである。Sr フェライト焼結体の理論密度は  $5.15\text{g/cc}$  である。現在市販されている Sr フェライト磁石の密度は概ね  $4.9\sim 5.0\text{g/cc}$  の範囲にあり、この値は対理論密度比で  $95\sim 97\%$  に相当する。高密度化すれば  $Br$  の向上が期待されるが、上記密度範囲を超えてさらに高密度化するには HIP 等の高価な高密度化手段が必要であるが、このようなプロセスの導入はフェライト磁石の製造原価の高騰に結びつき、廉価な磁石としての利点が失われる。

第 5 の方法はフェライト磁石を構成する主成分（主相）であるフェライト化合物自体の飽和磁化  $\sigma_s$  又は結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化  $\sigma_s$  の向上は直接的に残留磁束密度  $Br$  の向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力  $iH_c$  の向上へ結びつく可能性を有している。従来から生産されている M 型の結晶構造を有するフェライト化合物より大きな飽和磁化を有する W 型フェライトの検討も鋭意行われているが、焼結雰囲気制御の困難さのため量産化は実現されていない。

上記フェライト磁石の高性能化方法のうち、現在広く行われているのは第1～第4の方法であるが、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  で表される化合物を主相とするフェライトを上記第1～第4の方法で格段に高性能化することは、下記の理由により困難である。即ち第1の理由は、上記第1～第4の方法が生産性を阻害する条件を有していたり、量産工程を考慮した場合に実現が困難な工程を含んでいることである。第2の理由は、磁気特性、特に Br が既に理論値に近いレベルに達しているために、さらなる向上が非常に困難になっていることである。

次に、特開平 9-115715 号に記載の六方晶マグネトプランバイト型焼結フェライト磁石を検討した結果、高い  $iH_c$  を実現することは困難であることが分かった。

上記第5の方法の具体的手段として、 $\text{AO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ただし、Aは Sr 及び/又は Ba である。)で表されるフェライトに別種の金属化合物(金属酸化物等)を添加して、フェライトの A 及び Fe 元素の一部を別種元素で置換することにより、その磁気特性を改善することが考えられる。

マグネトプランバイト型フェライト磁石の磁性は Fe イオンの磁気モーメントが担っており、この磁気モーメントが Fe イオンサイトにより部分的に反平行方向に配列したフェリ磁性体の磁気構造を有している。この磁気構造において飽和磁化を向上させるには2つの方法がある。第1の方法は、反平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトの Fe イオンを、Fe イオンより小さな磁気モーメントを有するか又は非磁性の別種の元素で置換することである。第2の方法は、平行方向に向いた磁気モーメントに対応するサイトの Fe イオンを、Fe イオンより大きな磁気モーメントを有する別種の元素で置換することである。

また上記の磁気構造において結晶磁気異方性定数を増加させるための方法は、Fe イオンをより結晶格子との相互作用が強い別種の元素で置換することである。具体的には軌道角運動量に由来する磁気モーメントが残存しているか又は大きい元素で置換することである。

以上の知見を念頭におき、種々の金属化合物(金属酸化物等)を添加することにより、Fe イオンを種々の元素で置換することを目的として鋭意検討した結果、Mn、Co 及び Ni が磁気特性を顕著に改善する元素であることが分かった。しかしながら、単に上記元素を加えただけでは十分な磁気特性の改善効果は得られない

。なぜならば、Fe イオンを別種の元素で置換しようとする、イオン価数のバランスがくずれ、異相が発生してしまうためである。この現象を回避するために、電荷補償を目的に Sr 及び／又は Ba のイオンサイトを別種の元素で置換する必要がある、そのためには La、Nd、Pr、Ce 等を添加するのが有効である。これにより、高い Br 又はそれとともに高い保磁力を有するマグネトプランバイト型フェライト磁石を得ることができる。

第5の方法により高性能フェライト磁石の製造するために、La 等の希土類元素の化合物及び Co 等のM元素の化合物を添加する場合、普通は仮焼前、すなわちフェライト化反応の前に添加する方法（以下単に「前添加方式」という。）を採用している。しかしながら、前添加方式により形成されたフェライト磁石は高い Br 及び高い  $iH_c$  を有するものの、特に  $R=La$  及び  $M=Co$  の場合に、これらの元素の添加量が大きくなるに従い、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) が顕著に劣化する傾向が認められる。前添加方式による角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の劣化傾向は、 $R=La$  及び  $M=Co+Zn$  又は  $M=Co+Mn$  の場合でも認められる。角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の劣化傾向により限界減磁界強度が小さくなるので、減磁しやすくなるという問題があり、特にフェライト磁石を回転機等の所定の磁気回路に組み込んだ場合に減磁のしやすさが問題になる。そのため、より高い角形比 ( $H_k/iH_c$ ) を有することが望まれる。

このように、保磁力  $iH_c$ （又は保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度 Br）と角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の両方が満足な高性能フェライト磁石が望まれている。

従って、本発明の目的は、広範囲な磁石応用品分野（例えば自動車又は電気機器用の回転機、複写機用のマグネトロール等）において極めて有用であり、従来のフェライト磁石に比較して高い保磁力  $iH_c$ （又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度 Br）を有するとともに、高い角形比 ( $H_k/iH_c$ ) を有する実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石、及びその製造方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、従来のフェライト磁石に比較して高い保磁力  $iH_c$ （又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度 Br）と高い角形比 ( $H_k/iH_c$ ) を有するとともに、R元素の濃度が粒界部で高いミクロ組織を有する実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石、及びその製造方法を提供す

ることである。

#### 発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ （ただし、Aは Sr 及び／又は Ba であり、Rは Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、Mは Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である。）により表される基本組成を有するフェライトに、後添加方式又は前／後添加方式により R 元素及び M 元素を添加することにより、良好な保磁力  $iH_c$ （又は良好な保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度  $Br$ ）を保持するとともに、高い角形比（ $H_k/iH_c$ ）を有し、収縮率の変動が小さく抑えられた実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石が得られることを発見し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の第一の実施例によるフェライト磁石は、下記一般式：



（ただし、Aは Sr 及び／又は Ba であり、Rは Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、Mは Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x、y 及び n はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

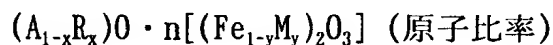
$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。）により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するもので、前記 R 元素及び／又は前記 M 元素が化合物の状態で仮焼後の粉碎工程で添加されていることを特徴とする。

また本発明の第二の実施例によるフェライト磁石は、下記一般式：

下記一般式：



（ただし、Aは Sr 及び／又は Ba であり、Rは Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、Mは Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x、y 及び n はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

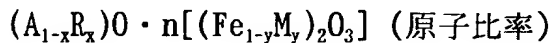
$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するもので、前記R元素及び／又は前記M元素が化合物の状態では焼前の混合工程で添加されているとともに、仮焼後の粉碎工程でも添加されていることを特徴とする。

いずれの場合も、R元素の濃度がマグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界の方が高くなっているのが好ましい。R元素がLaでM元素がCoのとき、フェライト磁石は20℃において4,100G以上の残留磁束密度Brと4,000e以上の保磁力iHcと92.3%以上の角形比(Hk/iHc)とを有する。またR元素がLaでM元素がCoとMn及び／又はZnであるとき、20℃において4,200G以上の残留磁束密度Brと3,000e以上の保磁力iHcと93.5%以上の角形比(Hk/iHc)とを有する。

本発明の第一の実施例によるフェライト磁石の製造方法は、下記一般式：



(ただし、AはSr及び／又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、MはCo、Mn、Ni及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、x、y及びnはそれぞれ下記条件：

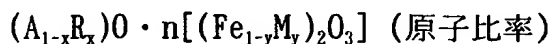
$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石を製造するもので、Sr及び／又はBaの化合物と鉄化合物とを均一に混合した後仮焼し、得られた仮焼粉の粉碎工程で前記R元素及び／又は前記M元素を化合物の状態では焼前の混合工程で添加し、焼結することを特徴とする。

本発明の第二の実施例によるフェライト磁石の製造方法は、下記一般式：



(ただし、AはSr及び／又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、MはCo、Mn、Ni及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種であ



り、 $x$ 、 $y$  及び  $n$  はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。) により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石を製造するもので、 $\text{Sr}$  及び/又は  $\text{Ba}$  の化合物と鉄化合物とを均一に混合する工程で、前記  $R$  元素及び/又は前記  $M$  元素の化合物を 0 原子%超で 80 原子%以下の割合(元素基準)で添加し、得られた均一な混合物を仮焼し、得られた仮焼粉の粉碎工程で前記  $R$  元素及び/又は前記  $M$  元素の化合物の残量を添加し、焼結することを特徴とする。

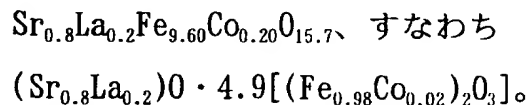
いずれの場合も、 $R$  元素の化合物として  $\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ce}$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩を添加するのが好ましい。また  $M$  元素の化合物として、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Zn}$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩を添加するのが好ましい。また  $M$  元素の化合物として、 $\text{Co}$  化合物のみを添加するのも好ましい。

$R$  元素及び  $M$  元素の後添加又は前/後添加によって高性能フェライト磁石を製造すると、前添加により得られたフェライト磁石と比べて  $R$  元素及び  $M$  元素の置換量 ( $x$  及び  $y$  の値) の増大とともに、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の劣化傾向が著しく抑制される。

$R$  元素及び  $M$  元素の後添加又は前/後添加により、 $Br$  及び  $iH_c$  が劣化したり、焼結体の収縮率の変動する場合があるが、 $Br$  及び  $iH_c$  の劣化及び収縮率変動を防止するには、仮焼後の粉碎時に  $\text{Fe}$  化合物を成形工程の成形体の磁場配向性を阻害しない程度に添加するのが好ましい。具体的には、鉄化合物の後添加量は鉄の全含有量の 0.1~11 重量% (鉄元素基準) とするのが好ましい。

後添加方式を採用すると  $R$  元素と  $M$  元素の含有量 ( $x$  及び  $y$  の値) が大きくなり、それに従いモル比  $n$  が低下するために、 $Br$  及び  $iH_c$  も劣化するためであることが分かった。モル比  $n$  が低下すると焼結体の寸法のばらつきを招来することも分かった。モル比  $n$  の低下のメカニズムは以下の通りである。後添加方式を用いてフェライト磁石を製造する例として、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_3$ 、すなわち  $\text{SrFe}_{11.8}\text{O}_{18.7}$  の組

成式で示されるモル比  $n=5.9$  の仮焼フェライト粉を用い、Sr イオンサイトの約 20% を La で置換するために La の酸化物を微粉碎時に添加した場合について検討する。この場合、電荷補償条件により La 原子とほぼ同数の Co 原子を含有させるために、対応する量の Co 酸化物を同時に添加する。それらがすべて M 相に置換されたと仮定すると、最終的に得られるフェライト焼結体の組成は以下の通りとなる。



このように仮焼粉の工程で 5.9 であったモル比  $n$  が、La 酸化物及び Co 酸化物の後添加により 4.9 に低下してしまう。モル比  $n$  が 5 未満になると、磁性を担っている Fe イオンサイトに対応する成分の相対的比率が低下して、磁気特性が大きく低下する。それと同時に成形体から焼結体に至る際の寸法変化の程度を示す収縮率が大きく変化するため、加工して得られるフェライト磁石製品の寸法のばらつきを招来する。

後添加方式の採用によるモル比  $n$  の低下分を見込んで、仮焼粉のモル比  $n$  をあらかじめ高く設定しておくことも考えられるが、この対策は有効ではない。仮に、 $\text{SrO} \cdot n_1\text{Fe}_2\text{O}_3$  の組成式で示される仮焼粉を用いて、微粉碎時に La 酸化物及び Co 酸化物を複合添加し、下記基本組成：

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n_2[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$  (原子比率)、  
(ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $x / (2.6n_2) \leq y \leq x / (1.6n_2)$  である。)  
を有する高性能フェライト磁石を製造したと仮定する。 $n_1=6.5$ 、 $n_2=5.9$  になるように  $x$  及び  $y$  の値を選択すれば、最終的に得られるフェライト磁石のモル比  $n_2=5.9$  であるので、フェライト磁石として好適なモル比  $n$  の範囲 (5~6) に入る。しかし、この場合のフェライト磁石の磁気特性は非常に低くなる。この原因は仮焼粉のモル比  $n_1$  が 6 を超えると、仮焼粉に M 相以外の異相 ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  等) が生成するためである。前記異相は非磁性相であるので、湿式磁場中成形工程で得られる成形体の配向性を悪化させる。よって、仮焼粉のモル比  $n_1$  が 6 を超えると、後添加方式により最終的に得られるフェライト磁石のモル比  $n_2$  を 5~6 の範囲に調整できた場合でも、Br や角形比 ( $H_k/iH_c$ ) 等が大きく低下してしまう。

そのため、仮焼粉のモル比  $n$  を過大にせずに、後添加方式又は前／後添加方式により得られた焼結フェライト磁石のモル比  $n$  を所望の範囲（5～6）に設定するのに酸化鉄等の鉄化合物を後添加するのが好ましい。後添加前の仮焼粉のモル比  $n$  は 5～6 であるのが好ましい。

この他に、フェライト磁石の量産が簡便であるという理由でも、後添加方式又は前／後添加方式が有利である。何故なら、後添加方式又は前／後添加方式では R 元素及び M 元素を含まないかその含有量が少ない Sr 及び／又は Ba フェライトの仮焼粉を用いることができるからである。さらに好都合なことは、仮焼後の微粉碎工程で R 元素及び M 元素の含有量を調節することにより、微粉碎ロット単位で R 元素と M 元素の含有量を変化させたもの（即ち多様な磁気特性を有するフェライト磁石）の製造が容易になるためである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は実施例 1 のフェライト磁石の磁気特性を示すグラフであり、

図 2 は実施例 2 及び 3 のフェライト磁石における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量と磁気特性との相関を示すグラフであり、

図 3 は収縮率を説明する概略図であり、

図 4 は実施例 2 及び 3 のフェライト磁石における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量と収縮率との相関を示すグラフであり、

図 5 は実施例 5 のフェライト磁石における  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加の有効性を示す図であり、

図 6 は実施例 6 のフェライト磁石における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量と磁気特性との相関を示すグラフであり、

図 7 は前添加方式による比較例 4 のフェライト磁石の EPMA 分析結果を示すグラフであり、

図 8 は後添加方式による実施例 1 のフェライト磁石の EPMA 分析結果を示すグラフであり、

図 9 は後添加方式による実施例 2 のフェライト磁石の EPMA 分析結果を示すグラフであり、

図 10 は前／後添加方式による実施例 10 のフェライト磁石の EPMA 分析結果を示す

すグラフであり、

図 11 は前添加方式によるフェライト磁石の磁化－温度曲線を示すグラフであり

図 12 は後添加方式及び前／後添加方式によるフェライト磁石の磁化－温度曲線を示すグラフであり、

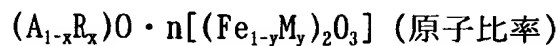
図 13 は後添加方式による実施例 24 のフェライト磁石における角形比と減磁耐力との相関を示すグラフであり、

図 14 は前添加方式による比較例 8 のフェライト磁石における角形比と減磁耐力との相関を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

#### [1] フェライト磁石

本発明を適用し得るフェライト磁石の基本組成は、下記一般式：



(ただし、A は Sr 及び／又は Ba であり、R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、M は Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x、y 及び n はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

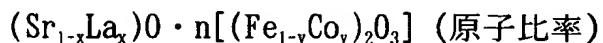
を満たす数字である。) により表される。

本発明のフェライト磁石に良好な磁気特性を付与するために、n 値 (モル比) は 5 以上 6 以下でなければならない。n 値が 6 を超える場合にはマグネトプランバイト相以外の異相 (例えば  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) が生成し、磁気特性が大きく低下する。また n 値が 5 未満の場合には Br が大きく低下する。

また x 値は 0.01 以上 0.4 以下とする。x 値が 0.01 未満であれば後添加又は前／後添加の効果が不十分であり、また 0.4 を超えれば逆に磁気特性が低下する。

電荷補償と関連して R 元素と M 元素の添加量比の許容範囲について検討するために、A 元素として Sr、R 元素として La、M 元素として Co をそれぞれ選択し

、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を、下記基本組成：



(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=0.77\sim 2.08 \times 10^{-2}$ 、 $n=6.0$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で仮焼し、得られた粗粉の磁気特性を測定した。その結果、電荷バランスが完全に満たされる条件、即ち  $y = x/2n$  が成り立つ  $x/y$  の添加量比に限定されず、 $x/ny$  値が 1.6 から 2.6 の範囲にあれば、磁気特性の実質的な劣化は認められないことが分かった。 $y$  値が  $x/(2.0n)$  からずれた場合、 $\text{Fe}^{2+}$  を含む場合があるが、何ら支障はない。一方、 $x/ny$  値が 2.6 を超えた場合又は 1.6 未満の場合には磁気特性の顕著な減少が認められた。従って、 $x/ny$  の範囲は 1.6 以上 2.6 以下である。これを  $y$  について整理すると、 $y$  の範囲は下記の式：

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$$

で示される。典型的な例では、 $y$  の好ましい範囲は 0.04 以下であり、特に 0.005～0.03 である。なお R と M 元素の含有量が  $y = x/(2.0n)$  を満足する場合でも、R 及び／又は M 元素の一部が粒界近傍で高濃度であることがあるが、何ら支障はない。

後添加方式又は前／後添加方式のいずれの場合でも、R 元素は La、Nd、Pr、Ce からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であるのが好ましい。本発明のフェライト磁石の一例では、飽和磁化の向上のために R に占める La の比率を好ましくは 50 原子%以上とし、より好ましくは 70 原子%以上とし、特に好ましくは 99 原子%以上とする。R が La 単独でも良い。

また本発明のフェライト磁石の他の例では、飽和磁化向上のために R に占める Nd、Pr 及び／又は Ce の合計量を好ましくは 50 原子%以上とし、より好ましくは 70 原子%以上とし、特に好ましくは 99 原子%以上とする。

また本発明のフェライト磁石のさらに他の例では、飽和磁化向上のために R に占める La、Nd、Pr 及び Ce の 1 種又は 2 種以上の合計量を好ましくは 50 原子%以上とし、より好ましくは 70 原子%以上とし、特に好ましくは 99 原子%以上とする。

M 元素は Co 単独であるか、Co と Mn 及び／又は Ni であるのが好ましい。特に

従来のフェライト磁石と比べて高い Br とともに高い iHc を有するために、Mとして Co と Mn 及び／又は Ni を選択するのが好ましい。Mn は、無添加の場合の電荷補償条件により規定されるより少ない R 元素の添加量でも良好な磁気特性が得られるという作用を有する。

Mn を含有する場合は、他の M 元素との合計量を 100 原子%として、Mn の含有量を 0.4 原子%以上とするのが好ましい。例えば、M が Co 及び Mn からなる場合は、Co+Mn を 100 原子%として、Mn 含有量を好ましくは 0.4~75 原子%とし、より好ましくは 0.7~60 原子%とし、特に好ましくは 1~50 原子%とする。Mn 含有量が 0.4 原子%未満では Mn の含有による Br の向上効果が認められず、また 75 原子%を超えると iHc が大きく低下する。

また M 元素として、Co+Mn+Ni (Zn) を選択した場合、Co+Mn+Ni (Zn) を 100 原子%として、Mn 含有量を好ましくは 0.4~75 原子%とし、より好ましくは 0.7~60 原子%とし、特に好ましくは 1~50 原子%とする。

さらに M が Co 及び Ni からなる場合は、従来のフェライト磁石と比べて高い Br とともに高い iHc を確保するために、M 元素全体を 100 原子%として、M に占める Ni 含有比率を好ましくは 10~75 原子%とし、より好ましくは 10~60 原子%とし、特に好ましくは 10~50 原子%とする。M に占める Ni の比率が 10 原子%未満では Br の向上効果が顕著でなく、また 75 原子%を超えると iHc が大きく低下する。

さらに M として Mn 及び／又は Ni を選択する場合でも、Mn+Ni を 100 原子%として、Mn 含有量を好ましくは 0.4~75 原子%とし、より好ましくは 0.7~60 原子%とし、特に好ましくは 1~50 原子%とすれば、従来のフェライト磁石と比べてより高い磁気特性を有するフェライト磁石を構成することができる。

本発明の後添加方式又は前／後添加方式により得られたフェライト磁石は、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有し、R 元素が La であつ M 元素が Co である場合は 20℃において 4,100G 以上の残留磁束密度 Br と 4,000e 以上の保磁力 iHc と 92.3%以上の角形比 (Hk/iHc) とを有し、また R 元素が La であつ M 元素が Co と Mn 及び／又は Zn である場合は 20℃において 4,200G 以上の残留磁束密度 Br と 3,000e 以上の保磁力 iHc と 93.5%以上の角形比 (Hk/iHc) とを有する

。ここで、角形比を求めるのに測定するパラメータである  $H_k$  は、 $4\pi I$ （磁化の強さ） $-H$ （磁界の強さ）曲線の第2象限において  $4\pi I$  が  $0.95Br$  の値になる位置の  $H$  軸の読み値である。この  $H_k$  を前記減磁曲線の  $iH_c$  で除した値 ( $H_k/iH_c$ ) が角形比として定義される。

本発明のフェライト磁石においては、M元素がマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内に十分固溶しているが、粒界における濃度は結晶粒内における濃度より高い傾向がある。

## [2] 製造方法

前記基本組成物は原料粉の混合→仮焼→仮焼粉の微粉碎→成形→焼結→加工を基本とするフェライト磁石の標準的な製造工程において、微粉碎工程以降で実質的に形成することができる。

R元素の供給原料として、R元素の酸化物又は水酸化物、特に水酸化物を添加するのが好ましい。具体的には、 $La_2O_3$  等の酸化物、 $La(OH)_3$  等の水酸化物、 $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$  等の炭酸塩水和物、 $La(CH_3CO_2)_3 \cdot 1.5H_2O$ 、 $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  等の有機酸塩の1種又は2種以上を用いることができる。またLa以外のR元素（Nd、Pr、Ce）の酸化物、水酸化物、炭酸塩及び有機酸塩を用いることもできる。さらに混合希土類（La、Nd、Pr、Ce）の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩の1種又は2種以上を用いることもできる。なおR元素の水酸化物を添加すると、酸化物よりも  $Br$ 、 $iH_c$  及び角形比 ( $H_k/iH_c$ ) が良好になる傾向がある。またLa、Nd、Pr及びCeの1種又は2種以上を50原子%以上含む安価なミッシュメタル（混合希土類金属）等を用いても良い。

M元素の化合物として、酸化物又は水酸化物の状態、特に水酸化物の状態で添加するのが好ましい。具体的には、 $Co_3O_4$  等の酸化物、 $Co(OH)_2$ 、 $Co_3O_4 \cdot m_1H_2O$  等の水酸化物（ $m_1$  は正の数字である。）、 $CoCO_3$  等の炭酸塩、 $m_2CoCO_3 \cdot m_3Co(OH)_2 \cdot m_4H_2O$  等の塩基性炭酸塩（ $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$  は正の数字である。）の1種又は2種以上を用いることができる。またMn、Ni及びZnの酸化物、水酸化物又は炭酸塩を用いることもできる。なおM元素の水酸化物を添加すると、酸化物よりも  $Br$ 、 $iH_c$  及び角形比 ( $H_k/iH_c$ ) が良好になる傾向がある。

後添加方式及び前／後添加方式のいずれの場合も、モル比  $n$  を調整するために、仮焼後の粉碎時(特に微粉碎時)に鉄化合物を添加するのが好ましい。粉碎時に鉄化合物を添加することにより、微粉碎工程で  $y$ 、 $n$  値を自在に調整することができる。

後添加する鉄化合物として、例えば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 及び  $\text{FeO}$  の 1 種又は 2 種以上の酸化物を用いることができる。また  $\text{Fe}$  の水酸化物として  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$  の 1 種又は 2 種以上を用いることもできる。

鉄化合物の後添加量は、 $\text{Fe}$  元素基準で全  $\text{Fe}$  量の 0.1~11 重量%とするのが好ましい。鉄化合物の後添加量が、0.1 重量%未満では添加効果が不十分であり、また 11 重量%を超えると成形時の磁場配向性が低下し、 $\text{Br}$  が大きく低下する。

鉄化合物の後添加によりモル比  $n$  が向上し、その結果、角形比も改善される。例えば、 $\text{R}$  元素が  $\text{La}$  で  $\text{M}$  元素が  $\text{Co}$  のとき、フェライト磁石は  $20^\circ\text{C}$  において 92.3 %以上の角形比 ( $\text{Hk}/\text{iHc}$ ) を有し、また  $\text{R}$  元素が  $\text{La}$  で  $\text{M}$  元素が  $\text{Co}$  と  $\text{Mn}$  及び／又は  $\text{Zn}$  であるとき、 $20^\circ\text{C}$  において 93.5%以上の角形比 ( $\text{Hk}/\text{iHc}$ ) を有する。さらにいずれの場合も得られたフェライト磁石は安定した収縮率を示す。

また仮焼後の粉碎工程において、 $\text{Co}$  化合物に替えて  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Mn}$  化合物に替えて  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Zn}$  化合物に替えて  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  化合物に替えて  $(\text{Co}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Mn}$  及び  $\text{Zn}$  化合物に替えて  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Co}$  及び  $\text{Zn}$  化合物に替えて  $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Co}$  と  $\text{Zn}$  と  $\text{Mn}$  との化合物に替えて  $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  で示されるスピネル型フェライト化合物を、それぞれ添加することにより、後添加方式によるモル比  $n$  の低下を抑えることができる。

仮焼後の湿式微粉碎工程では、フェライト焼結体の最終組成と等しい組成になるように  $\text{R}$  元素及び／又は  $\text{M}$  元素の化合物粉末、並びに必要に応じて鉄化合物粉末を添加し、粉末の平均粒径が  $0.4\sim 0.9\mu\text{m}$  になるまで湿式微粉碎する。微粉碎スラリーは濃縮又は乾燥、解砕し、続いて混練、湿式成形、焼結する。

平均粒径で  $0.4\mu\text{m}$  未満まで粉碎すると、焼結時に異常な結晶粒成長が生じ保磁力が低下するとともに、湿式成形時の脱水特性が悪化する。また粉末の平均粒径が  $0.9\mu\text{m}$  を超えている場合には、フェライト焼結体の組織中に粗大な結晶粒が多く存在する。



仮焼後の粉碎工程で、焼結現象を制御する元素として  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$  等を添加するのが好ましい。 $\text{SiO}_2$  は焼結時の結晶粒成長を抑制する添加物であり、その含有量はフェライト磁石の基本組成を 100 重量%として 0.05~0.5 重量%が好ましい。0.05 重量%未満では焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.5 重量%を超えると結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となり、Br が低下する。

$\text{CaO}$  は結晶粒成長を促進する元素であり、その含有量はフェライト磁石の基本組成を 100 重量%として 0.35~0.85 重量%が好ましい。0.85 重量%を超えると焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。また 0.35 重量%未満では結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となり、Br が低下する。

前/後添加方式によるフェライト磁石は、前添加方式及び後添加方式のほぼ中間のミクロ組織を示すことが多い。前/後添加方式において、仮焼後の粉碎時(特に微粉碎時)に添加するR元素が全R含有量の 20 原子%以上、特に 40 原子%以上で 100 原子%未満、例えば 50~80 原子%であると、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の改善が良好である。また前/後添加方式において、仮焼後の粉碎時(特に微粉碎時)に添加するM元素が全M含有量の 20 原子%以上、特に 40 原子%以上で 100 原子%未満であると、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) の改善が顕著である。

高性能のフェライト磁石を得るには、組成が適当に制御されたフェライト粉末を準備することに加えて、フェライト粉末がスラリー中で凝集しないことが重要である。そこでフェライト粉末の各粒子がスラリー中で独立して存在し得る状態を作り出すべく種々検討した結果、フェライト粉末を湿式微粉碎後、微粉スラリーを乾燥又は濃縮した高濃度のスラリーとし、続いて分散剤を添加して混練する。これにより凝集が解かれ、フェライト磁石粉末の配向性が向上し、磁気特性が向上することが分かった。また混合時に分散剤を添加することにより、分散剤の吸着による表面改質で良好な分散状態となり、さらに磁力が向上することが分かった。

分散剤としては、界面活性剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸石鹸、高級脂肪酸エステル等が知られているが、アニオン系界面活性剤の一種であるポリカルボン酸系

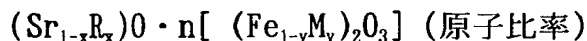
分散剤を使用することによりフェライト粒子の分散性が向上し、フェライト粒子の凝集を有効に防止できることが分かった。ポリカルボン酸系分散剤にも種々あるが、フェライト粒子の分散性向上に特に有効なものはポリカルボン酸アンモニウム塩である。

分散剤の添加量は微粉スラリーの固形分に対し、0.2～2 重量％が好ましい。0.2 重量％未満では添加効果が認められず、また 2 重量％を超えると逆に残留磁束密度が低下する。

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 参考例 1～9、比較例 1～3

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、R 元素の酸化物及びM元素の酸化物を下記基本組成：



(ただし、 $n=6.0$ 、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n=0.0125$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、1200℃で 2 時間大気中で仮焼した。R 元素として、Sr イオンと類似のイオン半径を有することを基準にして La を選択した。またM元素として、Fe イオンと類似のイオン半径を有することを基準として、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu 及び Zn を選択した。

比較例 1 として、上記基本組成式において  $n=6.0$ 、 $x=y=0$  (即ち SrO・6.0Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で示される組成物を同様な方法で仮焼した。また比較例 2 及び 3 として、R 元素を La とし、M元素を Cu 又は Co+Cu とした以外参考例と同じ組成を有する仮焼粉を作製した。

各仮焼粉をローラーミルにより乾式粗粉碎し、得られた各粗粉の磁気特性を試料振動型磁力計により測定した。測定条件は最大磁場強度が 12kOe であり、 $\sigma-1/H^2$  プロットにより飽和磁化  $\sigma_s$  及び  $H_c$  を求めた。さらに X 線回折により生成した相の同定を行った結果を概略的に表 1 に示す。表 1 に示すように、M元素として Cu を含まない場合は、いずれもマグネトプランバイト相 (M相) の X 線回折ピークのみが認められた。さらに表 1 より、R 元素では La、M元素では Mn、Mn+Co、Ni、Ni+Co をそれぞれ選択した場合に、比較例 1 に比較して高い  $\sigma_s$  (または高い  $\sigma_s$  と  $H_c$ ) を有しており、焼結によりバルクの磁石とした場合に高性能フェ

ライト磁石材料となりうるポテンシャルを有していることが分かる。

本発明において、さらに La と Mn+Ni、La と Mn+Co+Ni、La と Mn+Co+Zn、La と Co+Ni+Zn、La と Mn+Ni+Zn、La と Mn+Co+Ni+Zn のいずれかの組み合わせを採用することができる。これらのうちで Co を含有する場合は従来と比べて高い Br と高い iHc とを具備するために M 元素における Co の含有比率を 10 原子%以上とすることが望ましい。

表 1

例 No.	組成 (原子%)		磁気特性		生成相
	R 元素	M 元素	$\sigma_s$ (emu/g)	Hc (kOe)	
参考例 1	La	100Ti	64.6	3.1	M相
参考例 2	La	50Ti+50Co	62.1	0.8	M相
参考例 3	La	100V	59.0	6.4	M相
参考例 4	La	50V+50Co	59.1	6.4	M相
参考例 5	La	100Mn	67.1	3.7	M相
参考例 6	La	50Mn+50Co	66.8	3.9	M相
参考例 7	La	100Co	66.0	4.5	M相
参考例 8	La	100Ni	66.1	2.9	M相
参考例 9	La	50Ni+50Co	65.9	3.5	M相
参考例 10	La	100Zn	68.9	3.1	M相
参考例 11	La	50Zn+50Co	67.8	3.6	M相
比較例 1	なし	なし	65.4	3.1	M相
比較例 2	La	100Cu	65.8	0.3	M相+異相
比較例 3	La	50Cu+50Co	65.1	1.2	M相+異相

### 実施例 1

SrCO<sub>3</sub> 及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を SrO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n=5.95) の基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、1200℃で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が 0.80 μm の微粉を含むスラリーを得た。この際、各粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0~2.5 重量%の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 0~2.3 重量%の CoO を添加した。また比較材として、粗粉の微粉碎工程の初期に 1.3%重量の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したスラリーを作製した。いずれの場合にも、粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0.50 重量%の SrCO<sub>3</sub>、0.30 重量%の SiO<sub>2</sub> 及び 0.80 重量%(CaO 換算で 0.45 重量%)の CaCO<sub>3</sub> を焼結助剤として添加した。例えば La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2.50 重量% 及び CoO を 1.15 重量%添加した場合の最終基本組成は、近似的に下記式：

$$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3] \quad (\text{原子比率})$$

(x=0.15、y=x/2n、n=5.25) に相当する。

0.80 μm の各微粉を含むスラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形し、得られた成形体を 1210~1230℃で 2 時間焼結した。得られた焼結体を約 10mm×10mm×20mm の形状に加工し、B-Hトレイサにより 20℃において磁気特性を測定した。結果を図 1 に示す。

図 1 において、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2.50 重量%及び CoO を 1.15 重量%添加した場合 (▽) には、無添加の場合 (○) に比較して特に iHc が格段に改善されていることが分かる。また iHc を増加させるために通常添加する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合 (×) に比べ、高 iHc 領域における Br の減少が著しく少ないことが分かる。さらに CoO の単独添加の場合 (△, □)、または電荷補償のバランスがくずれた場合 (◇) には、iHc が低かった。

本実施例より、Sr フェライト磁石の仮焼粗粉を作製した後で微粉碎する際に、La 化合物及び Co 化合物を添加することにより所望の基本組成に調整した後添加方式を採用すると、もとの Sr フェライト磁石よりも高い Br 及び iHc を有するようになることが分かる。

次に La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CoO を微粉碎工程で添加して作製した焼結体から適当なサイズに

切り出してなる試料に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。この試料のマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内及び結晶粒界の SEM 分析結果を表 2 に示す。表 2 より、La（R 元素）及び Co（M 元素）はマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内にも十分固溶しているが、結晶粒界にも多く存在することが分かる。さらにこの試料の結晶粒界及び結晶粒内のそれぞれ 20 箇所を SEM 等により分析したところ、La（R 元素）及び／又は Co（M 元素）がマグネトプランバイト型フェライト結晶粒内よりも結晶粒界でより高濃度となる傾向があることが分かった。これは明らかに、仮焼後の微粉碎工程で  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CoO}$  を添加して焼結体の基本組成に調整する後添加方式によりフェライト磁石を作製したものと密接に関連している。

表 2 (重量%)

	Si	Ca	Fe	Sr	La	Co
粒内位置(1)	1.9	—	85.9	8.3	2.8	1.1
粒内位置(2)	2.2	—	85.5	8.3	2.7	1.3
粒界位置(1)	15.7	12.5	25.9	29.9	15.8	0.2
粒界位置(2)	16.6	13.3	27.4	31.5	0.4	10.8

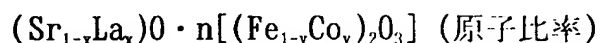
本実施例では  $R = \text{La}$ 、 $M = \text{Co}$  の場合を示したが、他の R 元素及び M 元素を組み合わせ形成したフェライト磁石の場合でも、本実施例と同様のミクロ組織を持つ場合には高い保磁力  $iH_c$ （又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度  $Br$ ）を有する。

## 実施例 2

本実施例は、後添加方式によりフェライト磁石を製造するに際し、仮焼後の微粉碎時に鉄化合物を添加することにより、磁気特性及び収縮率の変動が低減することを示す。

$\text{SrCO}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $n=5.9$ ) の基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、 $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎

を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が約  $0.8\mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 2.5 重量%の  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び 1.2 重量%の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加するとともに、2～8 重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加した。さらに粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0.1 重量%の  $\text{SrCO}_3$ 、1.0 重量%の  $\text{CaCO}_3$  及び 0.3 重量%の  $\text{SiO}_2$  を焼結助剤として添加した。得られた各微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形し、得られた各成形体を  $1210\sim 1230^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結した。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記組成式：

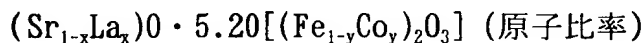


(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.32\sim 5.67$ 。) に対応している。

各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-Hトレースにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定した。結果を図2に示す。図2の縦軸は Br (kG)、横軸は iHc (kOe) である。

### 実施例 3

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  を添加しない以外は実施例 2 と同様にして、下記基本組成式：



(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 。) により示されるフェライト磁石を作製した。得られたフェライト磁石のモル比 n は 5.20 に低下していた。実施例 2 と同様にして測定した磁気特性を図2に示す。

図2より、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を 2～8 重量%添加した場合には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量が 0 重量%の場合と比べて、磁気特性が向上していることが分かる。例えば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を 6 重量%添加した場合は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量が 0 重量%の場合 (実施例 3) と比べて、等しい iHc の値のときに比較して、Br が約 100G 向上しており、また等しい Br の値のときに比較して、iHc が約 6000e 向上していた。

さらに図2に関連した検討から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量を 0.1～11 重量% (Fe 元素基準) とすれば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量が 0 重量%の場合 (実施例 3) と比べて Br、iHc 及び角形比 (Hk/iHc) を改善できるとともに、収縮率も安定化できることが分かった。また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量を 0.1～11 重量% (Fe 元素基準) とした場合では、 $20^\circ\text{C}$  における Br が 4,150～4,400G で、iHc が 4,050～4,500e で、角形比 (Hk/iHc) が

94.5～96%の高保磁力型高性能フェライト磁石が得られた。

次に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量と収縮率との相関を検討する。図3に示すように、収縮率には、湿式成形時の磁場印加方向にほぼ一致する磁気異方性方向 (Mag.) に沿った収縮率 ( $\text{Sh}_{//}$ ) と、それに垂直な方向の収縮率 ( $\text{Sh}_{\perp}$ ) とがあり、それぞれ以下の通り定義される。

$$(\text{Sh}_{//}) = (h_1 - h_2) / h_1 \times 100 (\%),$$

$$(\text{Sh}_{\perp}) = (l_1 - l_2) / l_1 \times 100 (\%),$$

$l_1$  : 成形体の長さ、 $l_2$  : 焼結体の長さ、

$h_1$  : 成形体の厚さ、 $h_2$  : 焼結体の厚さ。

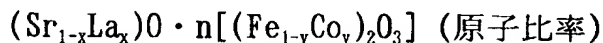
実施例2及び実施例3で得られたフェライト磁石の  $iH_c$  と ( $\text{Sh}_{\perp}$ ) との相関に対する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量 (モル比  $n$ ) 依存性を図4に示す。図4において、例えば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量 8.0 重量%添加の5点の ( $\diamond$ ) プロットは焼結温度 1210～1230℃による ( $\text{Sh}_{\perp}$ ) の変動範囲を示している。各  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量において ( $\text{Sh}_{\perp}$ ) の変動幅を  $\Delta (\text{Sh}_{\perp})$  とし、 $\Delta (\text{Sh}_{\perp}) = (\text{Sh}_{\perp} \text{の最大値}) - (\text{Sh}_{\perp} \text{の最小値})$  で定義する。図4より、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量 (モル比  $n$ ) の増加とともに収縮率の変動幅  $\Delta (\text{Sh}_{\perp})$  が小さくなることが分かった。さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量を 15 重量%まで増加すれば、モル比  $n$  を約 6 まで増加できると同時に  $\Delta (\text{Sh}_{\perp})$  を非常に小さくすることができる。よって、後添加方式によるフェライト磁石であって、( $\text{Sh}_{\perp}$ ) = 11～13.5%でかつ  $\Delta (\text{Sh}_{\perp}) = 0.05 \sim 0.9\%$  の範囲内で ( $\text{Sh}_{\perp}$ ) 及び  $\Delta (\text{Sh}_{\perp})$  を自在に調整可能である。フェライト磁石製品の寸法ばらつきを抑えるために、 $\Delta (\text{Sh}_{\perp})$  をより好ましくは 0.05～0.8%、さらに好ましくは 0.05～0.5%、特に好ましくは 0.05～0.3%とする。

さらに各  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量において ( $\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//}$ ) の変動幅を  $\Delta (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//})$  とし、 $\Delta (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//}) = (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//} \text{の最大値}) - (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//} \text{の最小値})$  で定義する。図4に関連した測定結果から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量 (モル比  $n$ ) の増加とともに収縮率の変動幅  $\Delta (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//})$  も小さくなることが分かった。さらに  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量を 15 重量%に増加すれば、モル比  $n$  を約 6 まで増加できると同時に、 $\Delta (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//})$  を非常に小さくすることができる。よって、後添加方式によるフェライト磁石であって、( $\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//}$ ) = 1.6～2.4 でかつ  $\Delta (\text{Sh}_{\perp} / \text{Sh}_{//}) = 0.05 \sim 0.30$

の範囲内で、 $(Sh_{\perp}/Sh_{//})$  及び  $\Delta (Sh_{\perp}/Sh_{//})$  を自在に調整可能である。フェライト磁石製品の寸法ばらつきを抑えるために、モル比  $n$  がほぼ 6 に近いほど  $\Delta (Sh_{\perp}/Sh_{//})$  は小さくなり、かつ  $(Sh_{\perp}/Sh_{//}) = 1.9 \sim 2.2$  に調整できるとともに、 $\Delta (Sh_{\perp}/Sh_{//})$  を、より好ましくは  $0.05 \sim 0.20$ 、さらに好ましくは  $0.05 \sim 0.15$ 、特に好ましくは  $0.05 \sim 0.10$  にすることができる。

#### 比較例 4

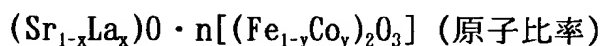
R 元素として La、M 元素として Co をそれぞれ選択し、 $SrCO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Co_3O_4$  を、下記基本組成：



(ただし、 $x = 0 \sim 0.5$ 、 $y = x/2n$ 、 $n = 5.85$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1200^{\circ}C$  で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎し、平均粒径が  $0.8 \mu m$  の微粉を含むスラリーを得た。微粉碎工程の初期に、微粉重量を基準にして 0.40 重量%の  $SiO_2$  及び 0.80 重量%(CaO 換算で 0.45 重量%)の  $CaCO_3$  を焼結助剤として添加した。得られた微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形し、得られた成形体を  $1210 \sim 1230^{\circ}C$  で 2 時間焼結した。得られた焼結体を約  $10mm \times 10mm \times 20mm$  の形状に加工した。

#### 実施例 4

$SrCO_3$  及び  $Fe_2O_3$  を  $SrO \cdot nFe_2O_3$  ( $n = 5.6$ ) で示される基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、 $1250^{\circ}C$  で 2 時間大気中で仮焼した。以降は実施例 2 と同様にして、後添加方式により粗粉の微粉碎工程の初期に 2 ～ 8 重量%の  $Fe_3O_4$  (マグネタイト) を添加してフェライト焼結磁石を得た。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記組成式：



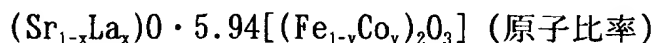
(ただし、 $x = 0.15$ 、 $y = x/2n$ 、 $n = 5.01 \sim 5.35$ 。) に対応している。

このうち  $n = 5.01 \sim 5.20$  のフェライト磁石は実施例 3 のものとほぼ同等の高い磁気特性を有しており、十分実用に供することができる。また  $n$  が 5.20 を超えるフェライト磁石は、実施例 2 で得られた同モル比のフェライト磁石とほぼ同等の高い磁気特性を有していた。



## 比較例 5

$\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  の基本組成式で示される仮焼前の混合時の配合モル比  $n$  を 6.3 に調整後仮焼するとするとともに、後添加方式により粗粉の微粉碎工程の初期に 6 重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加した以外は実施例 2 と同様にしてフェライト磁石を作製し、B-H トレーサにより 20°C において磁気特性を測定した。得られたフェライト磁石の組成はほぼ下記組成式：

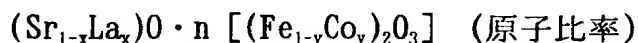


(ただし、 $y = x/2n$ 、 $x = 0.15$ 。) に対応する。

このフェライト磁石の磁気特性は図 2 にプロットできない程低い値だった。この比較例の仮焼粉には、フェライト化反応が十分進行しなかったためと判断される  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の析出がかなり認められた。この  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の析出によって最終的に得られるフェライト磁石の磁気特性が劣化することが分かった。

## 実施例 5

$\text{SrCO}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $n=5.9$ ) で示される基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、1250°C で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が約  $0.8\mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 2.5 重量%の  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び 1.2 重量%の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加するとともに、6 重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) 又は 6.2 重量%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) を添加した。さらに粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0.3 重量%の  $\text{SrCO}_3$ 、1.0 重量%の  $\text{CaCO}_3$  及び 0.3 重量%の  $\text{SiO}_2$  を焼結助剤として添加した。得られた 2 種の微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形し、得られた成形体を 1210~1230°C で 2 時間焼結した。得られた 2 種の焼結体はほぼ下記の組成：



(ただし、 $x = 0.15$ 、 $y = x/2n$ 、 $n = 5.55$  (6 重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加の場合)、又は  $n = 5.50$  (6.2 重量%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加の場合)。) を有していた。

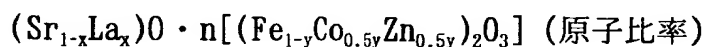
得られた各焼結体を約  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-H トレーサにより 20°C において磁気特性を測定した。結果を図 5 に示す。図 5 の縦軸は Br (kG)

、横軸は  $iH_c$  (kOe) である。

図5及びそれに関連した検討より、6重量%の  $Fe_3O_4$  (マグネタイト) 又は 6.2重量%の  $Fe_2O_3$  (ヘマタイト) を添加することにより、実施例3と比べて磁気特性及び  $\Delta$  (Sh $\perp$ )、 $\Delta$  (Sh $\perp$ /Sh//) が顕著に改善されることが分かった。このように、後添加方式において  $Fe_3O_4$  (マグネタイト) と同様  $Fe_2O_3$  (ヘマタイト) も有効である。

#### 実施例 6

$SrCO_3$  及び  $Fe_2O_3$  を  $SrO \cdot nFe_2O_3$  ( $n=5.9$ ) で示される基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、1250°Cで2時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\mu m$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして2.5重量%の  $La_2O_3$ 、0.6重量%の  $Co_3O_4$  及び0.6重量%の  $ZnO$  を添加するとともに、2～8重量%の  $Fe_3O_4$  (マグネタイト) を添加した。さらに粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして0.1重量%の  $SrCO_3$ 、1.0重量%の  $CaCO_3$  及び0.3重量%の  $SiO_2$  を焼結助剤として添加した。得られた各微粉スラリーを10kOeの磁場中で湿式成形した。得られた成形体を1210～1230°Cで2時間焼結した。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記組成式：

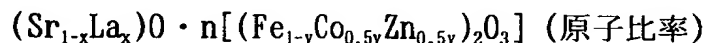


(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.32\sim5.67$ 。) に対応している。

各焼結体を約  $10mm \times 10mm \times 20mm$  の形状に加工し、B-Hトレーサにより20°Cにおいて磁気特性を測定した。結果を図6に示す。図6の縦軸は  $Br$  (kG)、横軸は  $iH_c$  (kOe) である。

#### 実施例 7

$Fe_3O_4$  を後添加しない以外は実施例6と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を測定した。 $Fe_3O_4$  を後添加せずに得られたフェライト焼結体の基本組成はほぼ下記の組成式：



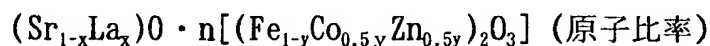
(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.20$ 。) に対応している。このフェライト磁石の磁気特性を図6に示す。

図6より、2～8重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を後添加した場合（実施例6）には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が無添加の場合（実施例7）と比べて、磁気特性が向上していることが分かる。例えば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を6～8重量%添加した場合では、無添加の場合と比べて、等しい  $i\text{Hc}$  のときに比較して  $\text{Br}$  が約100G向上しており、また等しい  $\text{Br}$  のときに比較して  $i\text{Hc}$  が約6000e向上していた。

関連した検討から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量を0.1～11重量%（Fe元素基準）とすれば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が無添加の場合（実施例7）と比べて磁気特性が改善されるとともに、収縮率を安定化できることが分かった。具体的には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の後添加により、20℃において、 $\text{Br}=4,250\sim4,450\text{G}$ 、 $i\text{Hc}=3,000\sim3,800\text{e}$ 、角形比  $(\text{Hk}/i\text{Hc})=94.5\sim97\%$  の高  $\text{Br}$  型高性能フェライト磁石が得られた。このフェライト磁石の  $(\text{Sh}\perp)=11\sim13.5\%$  でかつ  $\Delta(\text{Sh}\perp)=0.05\sim0.9\%$  の範囲内で、 $(\text{Sh}\perp)$  及び  $\Delta(\text{Sh}\perp)$  を自在に調整することができる。またフェライト磁石の寸法ばらつきを抑えるために、 $\Delta(\text{Sh}\perp)$  をより好ましくは0.05～0.8%、さらに好ましくは0.05～0.5%、特に好ましくは0.05～0.3%とすることができる。それとともに、 $(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)=1.6\sim2.4$  でかつ  $\Delta(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)=0.05\sim0.30$  の範囲内で  $(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)$  及び  $\Delta(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)$  を自在に調整可能である。フェライト磁石の寸法ばらつきを抑えるために、モル比  $n$  がほぼ6に近いほど  $\Delta(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)$  は小さくなり、かつ  $(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)=1.9\sim2.2$  に調整できるとともに、 $\Delta(\text{Sh}\perp/\text{Sh}\parallel)$  をより好ましくは0.05～0.20、さらに好ましくは0.05～0.15、特に好ましくは0.05～0.10にすることができる。

#### 実施例8

$\text{SrCO}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $n=5.6$ ) で示される基本組成式になるよう配合し、湿式混合した後、1250℃で2時間大気中で仮焼した。以降は実施例6と同様にして、後添加方式により粗粉の微粉碎工程の初期に2～8重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）を添加してフェライト磁石を得た。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記組成式：



（ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.00\sim5.34$ 。）に対応している。

このうち  $n=5.00\sim5.20$  のものは実施例7のものと同様の高い磁気特性を

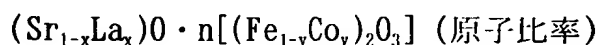
有しており、十分実用に供することができる。また  $n$  が 5.20 を超えるものは実施例 6 で得られた同モル比のものと同等の磁気特性を有していた。

#### 実施例 9

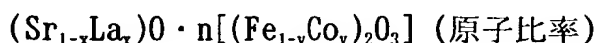
粗粉の微粉碎工程の初期に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加しなかった以外は実施例 8 と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を測定した。得られたフェライト磁石は角形比 ( $H_k/iH_c$ ) が 93.5% であった。

#### 実施例 10

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を下記基本組成：



(ただし、 $x=0.075$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.9$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎し、平均粒径が約  $0.8\mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 1.25 重量% の  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び 0.6 重量% の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加するとともに、1~4 重量% の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加した。さらに粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0.1 重量% の  $\text{SrCO}_3$ 、1.0 重量% の  $\text{CaCO}_3$  及び 0.3 重量% の  $\text{SiO}_2$  を焼結助剤として添加した。各微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた各成形体を  $1210\sim 1230^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結した。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記組成式：



(ただし、 $y=x/2n$ 、 $x=0.15$ 、 $n=5.61\sim 5.78$ 。) に対応している。

各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-Hトレースにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定したところ、いずれも図 2 のほぼ同モル比のものとほぼ同等の高い磁気特性を有していた。

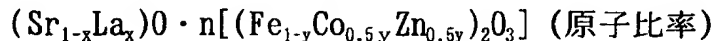
#### 実施例 11

粗粉の微粉碎工程の初期に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加しない以外は実施例 10 と同様にしてフェライト磁石を作製し、その磁気特性を測定した。

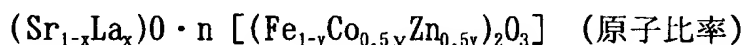
実施例 10 と 11 の比較から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量の増加とともに磁気特性が少しずつ向上し、かつ  $\Delta$  ( $\text{Sh}\perp$ ) 及び  $\Delta$  ( $\text{Sh}\perp/\text{Sh}/$ ) が小さくなる傾向が認められた。

実施例 12

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  及び  $\text{ZnO}$  を下記基本組成：



(ただし、 $x=0.075$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.9$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 1.25 重量%の  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、0.3 重量%の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  及び 0.3 重量%の  $\text{ZnO}$  を添加するとともに、1~4 重量%の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加した。さらに粗粉の微粉碎工程の初期に、0.1 重量%の  $\text{SrCO}_3$ 、1.0 重量%の  $\text{CaCO}_3$  及び 0.3 重量%の  $\text{SiO}_2$  を焼結助剤として添加した。得られた各微粉碎スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を  $1210\sim 1230^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結した。得られた各焼結体の基本組成はほぼ下記の組成式：



(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.60\sim 5.77$ 。) に対応している。

各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-Hトレースにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定したところ、いずれも図 6 の同モル比のものとほぼ同等の高い磁気特性を有していた。また  $\Delta$  ( $\text{Sh}\perp$ ) も 0.5%未満で安定していた。

実施例 13

粗粉の微粉碎工程の初期に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) を添加しない以外は実施例 12 と同様にして、フェライト磁石を作製し、B-Hトレースにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定した。

実施例 12 と 13 の比較から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加量の増加とともに磁気特性が少しずつ向上し、かつ  $\Delta$  ( $\text{Sh}\perp$ )、 $\Delta$  ( $\text{Sh}\perp/\text{Sh}/$ ) が小さくなる傾向が認められた。

La 及び Co で複合置換してなるとともに、モル比  $n$  を自在に調整できる後添加方式又は前/後添加方式を採用することにより、 $0.1\leq x<0.2$  の組成を選択すれば、 $20^\circ\text{C}$  において  $\text{Br}=4,400\sim 4,500\text{G}$ 、 $\text{iHc}=4,400\sim 4,500\text{Oe}$ 、 $(\text{Hk}/\text{iHc})=95\sim 96\%$  である高保磁力型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

また  $\text{Br}$  を低下させるが  $\text{iHc}$  を顕著に増加させる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及び/又は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 0.1~

2 重量%、より好ましくは 0.2~1.5 重量%、特に好ましくは 0.3~1.0 重量%添加することにより、従来と比べて高い Br を保持しつつ、より高保磁力型の高性能フェライト磁石を提供することができる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び/又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.1 重量%未満では添加効果が認められず、2 重量%を超えると Br が大きく低下する。よって、本発明のフェライト磁石に例えば 0.3~1.0 重量%の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び/又は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加すれば、20℃において Br=4,200~4,300G、iHc=4,800~5,200e の非常に保磁力の高い高性能フェライト磁石を実現することが可能である。

La と Co と Zn 及び/又は Mn で複合置換してなるとともにモル比 n を自在に調整できる後添加方式又は前/後添加方式を採用して作製した本発明のフェライト磁石は、20℃において Br=4,400~4,600G、iHc=3,300~3,800e、(Hk/iHc)=95~97%である高 Br 型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

後添加方式又は前/後添加方式を採用した上記実施例では、マグネタイト又はヘマタイト等の Fe 化合物の後添加時期を微粉碎時としたが、本発明においては仮焼の後であれば Fe 化合物の後添加時期は特に限定されず、フェライト化反応を終えた仮焼粉の状態から、成形に供されるまでの任意の時期において、Fe 化合物を後添加できる。Fe 化合物の後添加時期を微粉碎工程以外とする場合は、攪拌混合等の均一混合手段を併用するのが好ましい。また R 元素及び/又は M 元素の化合物を後添加する場合も、フェライト化反応を終えた仮焼粉の状態から、成形に供されるまでの任意の時期において可能である。

次に、本発明のフェライト磁石の製造に際し、希土類元素の化合物として、酸化物の代わりに水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩を添加すれば反応性が改善されて、磁気特性が向上する場合があることが分かった。この磁気特性の向上を実現する第一の因子は、La 等の R 元素の水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩が希土類酸化物に比較して微細な粉末になっているためであると考えられる。第二の因子は、仮焼又は焼結時の昇温過程において希土類元素の水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩が分解して酸化物に変化する際に、一次結晶粒が微細化し反応性が向上するためであると考えられる。第三の因子は、上記分解反応自体が反応性を高めるためである。これらの第一から第三の因子は、Co 等の前記 M 元素の水酸化物等においても同様に存在すると考えられる。

量産に好適な一例は、仮焼後の粉碎時(特に微粉碎時)に R 元素及び M 元素の水酸化物等を添加して、最終的に本発明によるフェライト磁石の組成物にすることである。R 元素及び／又は M 元素の水酸化物等による磁気特性の向上効果は、後添加方式の場合に顕著である。後添加方式においては高温加熱過程を経るのは一回(焼結)のみのため、酸化物による後添加方式と比べて水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩の良好な反応性の効果が顕著に現れるからであると判断される。

この応用例として、例えば M 元素の水酸化物を後添加方式により添加する場合、その水酸化物粉末を直接添加する替わりに、 $\text{CoCl}_2$  水溶液中にフェライト原料粉末を分散させた後  $\text{NaOH}$  又は  $\text{NH}_4\text{OH}$  等のアルカリ性物質を加えて、M 元素の水酸化物を形成せしめた状態のものを添加することも可能である。La の場合も同様のことが可能である。

#### 実施例 14

$\text{SrCO}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{SrO} \cdot 5.9\text{Fe}_2\text{O}_3$  の基本組成になるよう配合し、湿式混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎し、平均粒径が  $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、 $\text{La}(\text{OH})_3$  及び  $\text{Co}(\text{OH})_2$  を添加し、さらに焼結助剤として  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  を粗粉重量を基準にしてそれぞれ 0.50 重量%、0.80 重量%及び 0.45 重量%添加した。得られた微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。成形体を  $1210 \sim 1230^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結した。得られた各焼結体は  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$  ( $x = 0.15$ 、 $y = x/2n$ 、 $n = 5.20$ ) の組成を有していた。各焼結体を約  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-H トレーサにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定した。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 6

$x = 0.15$  になるように仮焼前の混合段階で  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加した以外は実施例 14 と同様にして仮焼以降の処理を行い、フェライト磁石を作製し、磁気特性を測定した。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 15

粗粉の微粉碎工程の初期に、 $x = 0.15$ 、 $y = x/2n$  になるように  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加した以外は実施例 14 と同様にしてフェライト磁石を作製し、B-H

トレーサにより 20°Cにおいて磁気特性を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

例 No.	x	添加物		焼結温度 (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
		前添加	後添加				
実施例 14	0.15	—	La(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	1210	4120	4285	94.8
				1220	4165	4225	95.3
				1230	4200	4180	96.1
実施例 15	0.15	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4125	3875	94.7
				1220	4160	3815	95.1
				1230	4190	3765	95.6
比較例 6	0.15	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	1210	4210	4395	90.6
				1220	4245	4350	91.0
				1230	4270	4155	92.3

表 3 の Br、iHc 及び角形比 (Hk/iHc) は 20°Cで測定した。(Hk/iHc) 値は減磁曲線の角形比を表すだけでなく、M型フェライト焼結体の A イオンサイト及び Fe イオンサイトへの La 元素及び Co 元素の置換の有効性を表す一指標であると考えられる。

表 3 の実施例 14 と 15 及び比較例 6 の比較から、微粉碎時に La 化合物及び Co 化合物を添加するとともに、La 化合物及び Co 化合物として La(OH)<sub>3</sub> 及び Co(OH)<sub>2</sub> を用いることにより、角形比 (Hk/iHc) を良好に維持しつつ、iHc を顕著に向上できることが分かる。

#### 実施例 16

1200°Cで 2 時間大気中で仮焼することにより、SrO・6.0Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される基本組成の仮焼粉を得た。続いて、ローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が 0.8μm の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)O・n[(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>0.5y</sub>Zn<sub>0.5y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (



ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.3$ 。) で表される基本組成になるように、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$  及び  $\text{La}(\text{OH})_3$  を添加した。また粗粉の微粉碎工程の初期に、焼結助剤として  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  を粗粉重量を基準にしてそれぞれ 0.50 重量%、0.40 重量%、0.80 重量%( $\text{CaO}$  換算で 0.45 重量%)添加した。次に、得られた微粉スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を 1210~1230°C で 2 時間焼結した。得られた各焼結体を約 10mm×10mm×20mm の形状に加工し、B-H トレーサにより 20°C において磁気特性を測定した。結果を表 4 に示す。

#### 実施例 17

微粉碎時の添加化合物として、 $\text{La}(\text{OH})_3$  に替えて  $\text{La}_2\text{O}_3$  を用いた以外は実施例 16 と同様にしてフェライト磁石を作製し、B-H トレーサにより 20°C において磁気特性を測定した。結果を表 4 に示す。

#### 比較例 7

仮焼前の混合時の添加物として、 $\text{La}(\text{OH})_3$  に替えて  $\text{La}_2\text{O}_3$  を用いた以外は実施例 16 と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を測定した。結果を表 4 に示す。

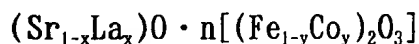
表 4

例 No.	x	添加物		焼結温度 (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
		前添加	後添加				
実施例 16	0.15	—	$\text{La}(\text{OH})_3$	1210	4280	3150	96.6
			+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	1220	4325	3110	96.8
			+ $\text{ZnO}$	1230	4380	2980	97.0
実施例 17	0.15	—	$\text{La}_2\text{O}_3$	1210	4270	3005	95.3
			+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	1220	4300	2985	96.1
			+ $\text{ZnO}$	1230	4355	2715	96.3
比較例 7	0.15	$\text{La}_2\text{O}_3$	—	1210	4330	3250	92.8
		+ $\text{Co}_3\text{O}_4$		1220	4335	3230	93.0
		+ $\text{ZnO}$		1230	4390	3020	93.5

表 4 において、実施例 16 と 17 及び比較例 7 の比較から、La、Co 及び Zn を後添加することにより Hk/iHc が改善する。また La、Co 及び Zn を複合添加する場合の  $\text{La}(\text{OH})_3$  の有効性は明らかである。

#### 実施例 18

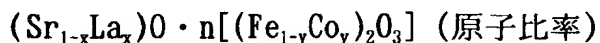
$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を下記基本組成：



(ただし、 $x=0.075$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.9$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1200^\circ\text{C}$ で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.7\sim 0.8\ \mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.55$  になるように  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を後添加した。また粗粉の微粉碎工程の初期に、粗粉重量を基準にして 0.50 重量%の  $\text{SrCO}_3$ 、0.80 重量%の  $\text{CaCO}_3$  及び 0.45 重量%の  $\text{SiO}_2$  を焼結助剤として添加した。このスラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を  $1210\sim 1230^\circ\text{C}$ で 2 時間焼結した。得られた各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-Hトレースにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を測定した。結果を表 5 に示す。

#### 実施例 19

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を、下記基本組成：



(ただし、 $x=0.075$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.9$ 。) になるよう配合し、湿式混合した後、 $1200^\circ\text{C}$ で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.7\sim 0.8\ \mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.55$  になるように  $\text{La}(\text{OH})_3$  及び  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を後添加した。また粗粉の微粉碎工程の初期に、焼結助剤として  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  を粗粉重量を基準にしてそれぞれ 0.50 重量%、0.80 重量%及び 0.45 重量%添加した。このスラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を  $1210\sim 1230^\circ\text{C}$ で 2 時間焼結した。得られた各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-Hトレースに

より 20℃において磁気特性を測定した。結果を表 5 に示す。

表 5

実施例 No.	x	添加物		焼結温度 (℃)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
		仮焼前	後添加				
18	0.15	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4155	4220	93.3
				1220	4180	4170	93.6
				1230	4215	4025	94.5
19	0.15	La(OH) <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	La(OH) <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4150	4330	94.5
				1220	4195	4275	95.1
				1230	4225	4180	95.7

#### 実施例 20

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、ZnO 及び La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、下記基本組成：

(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)O · n[(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>0.5y</sub>Zn<sub>0.5y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (原子比率)

(ただし、x = 0.075、y = x / 2n、n = 6.0。) になるように湿式混合した後、1200℃で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が 0.8 μm の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、x = 0.15、y = x / 2n、n = 5.65 になるように La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び ZnO を後添加した。また粗粉の微粉碎工程の初期に、焼結助剤として SrCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 及び CaCO<sub>3</sub> を粗粉重量を基準にしてそれぞれ 0.50 重量%、0.40 重量%、0.80 重量%(CaO 換算で 0.45 重量%)添加した。得られた微粉碎スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を 1210～1230℃で 2 時間焼結した。得られた各焼結体を約 10mm×10mm×20mm の形状に加工し、B-H トレーサにより 20℃において磁気特性を測定した。結果を表 6 に示す。

#### 実施例 21

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、ZnO 及び La(OH)<sub>3</sub> を、下記基本組成：

(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)O · n[(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>0.5y</sub>Zn<sub>0.5y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (原子比率)

(ただし、 $x=0.075$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=6.0$ 。) になるように湿式混合した後、 $1200^{\circ}\text{C}$ で 2 時間大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉とした。その後アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\mu\text{m}$  の微粉を含むスラリーを得た。粗粉の微粉碎工程の初期に、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.65$  になるように  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  及び  $\text{ZnO}$  を後添加した。また粗粉の微粉碎工程の初期に、焼結助剤として  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  を粗粉重量を基準にしてそれぞれ 0.50 重量%、0.40 重量%、0.80 重量%( $\text{CaO}$  換算で 0.45 重量%)添加した。得られた微粉碎スラリーを 10kOe の磁場中で湿式成形した。得られた成形体を  $1210\sim 1230^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼結した。得られた各焼結体を約  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 20\text{mm}$  の形状に加工し、B-H トレーサにより  $20^{\circ}\text{C}$ において磁気特性を測定した。結果を表 6 に示す。

表 6

実施例 No.	x	添加物		焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
		仮焼前	後添加				
20	0.15	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	1210	4290	3085	94.5
		+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	1220	4310	3065	95.1
		+ $\text{ZnO}$	+ $\text{ZnO}$	1230	4365	2815	95.4
21	0.15	$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$	1210	4300	3185	95.7
		+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	+ $\text{Co}_3\text{O}_4$	1220	4330	3155	96.1
		+ $\text{ZnO}$	+ $\text{ZnO}$	1230	4385	3015	96.3

## 実施例 22

本発明のフェライト磁石の温度特性を測定するために、 $x=0.15$  (実施例 18) で作製したフェライト磁石を所定形状に加工し、試料を作製した。また  $x=0$ 、 $0.10$ 、 $0.20$  とした以外は実施例 18 と同様にしてフェライト磁石を作製し、前記と同様に所定形状に加工、試料を作製した。各試料を振動試料型磁力計 (東英工業 (株) 製、VSM-3 型) にセットし、 $-60\sim +100^{\circ}\text{C}$ で  $10^{\circ}\text{C}$ 毎に磁気特性を測定し、 $-60\sim +100^{\circ}\text{C}$ における Br の温度係数 ( $\alpha$ ) 及び iHc の温度係数 ( $\beta$ ) を求め

た。結果を表 7 に示す。

表 7

x	$\alpha$ (%/°C)	$\beta$ (%/°C)
0	-0.190	0.378
0.10	-0.191	0.254
0.15	-0.192	0.196
0.20	-0.191	0.132

表 7 のデータ及び関連する検討から、La 及び Co で複合置換した本発明のフェライト磁石の  $\beta$  は約 0.13~0.36 (%/°C) の範囲にあることが分かった。また関連した検討から、表 7 に代表される本発明のフェライト磁石のキュリー温度 ( $T_c$ ) は、 $0.01 \leq x \leq 0.4$  の組成範囲で、 $425^\circ\text{C} < T_c < 460^\circ\text{C}$  の範囲にあることが分かった。

#### 実施例 23

La、Co 及び Zn で複合置換してなる本発明のフェライト磁石の温度特性を測定するために、実施例 20 ( $x=0.15$ ) のフェライト磁石を所定形状に加工し、試料とした。この試料を用いて、実施例 22 と同様にして  $-60 \sim +100^\circ\text{C}$  における磁気特性を測定し、Br の温度係数 ( $\alpha$ ) 及び  $iH_c$  の温度係数 ( $\beta$ ) を測定した。結果を表 8 に示す。

表 8

x	$\alpha$ (%/°C)	$\beta$ (%/°C)
0	-0.190	0.378
0.15	-0.189	0.347

表 8 のデータから、La、Co 及び Zn で複合置換した本発明のフェライト磁石の  $\beta$  は 0.26~0.36 (%/°C) の範囲にあることが分かった。

図7に比較例4のフェライト磁石（前添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.85$ ）のEPMA分析結果を示す。図8に実施例1のフェライト磁石（後添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.25$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=0$ 重量%）のEPMA分析結果を示す。図9に実施例2のフェライト磁石（後添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.55$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$ 重量%）のEPMA分析結果を示す。図10に、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_0 \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$ （ $x=0.10$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=6.0$ 。）の基本組成を有する仮焼粗粉を作製し、微粉碎時に $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を所定量添加した以外は実施例10と同様にして作製したフェライト磁石（前／後添加方式、 $x=0.20$ 、 $n=5.90$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$ 重量%）のEPMA分析結果を示す。

図7～10のEPMA分析用試料は、それぞれフェライト磁石のc面が表面になるように樹脂に埋め込み、粒径 $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨粉を用いて鏡面研磨し、EPMAライン分析に供した。EPMA装置として（株）島津製作所製の電子線マイクロアナライザー（型式：EPM-810Q）を用いた。測定条件は、加速電圧15kV、加速電流 $0.1\mu\text{A}$ 、及び照射ビーム直径 $=1\mu\text{m}$ であった。図7～10の縦軸はLa、Co、Sr、Fe各元素の計数c.p.s.(counts per second)であり、横軸は走査距離( $\mu\text{m}$ )である。図7～10の各々は計数及び走査距離のスケールを表示する。EPMA装置の分光結晶はLaのライン分析ではふっ化リチウム(LiF)を、Srのライン分析ではベンタエリスリトール〔PET、 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 〕を、Feのライン分析では酸性フタル酸ルビジウム〔RAP、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COORb})$ 〕を、Coのライン分析ではLiFをそれぞれ用いた。

図7～10に示すように、各試料表面の任意の位置における $80\mu\text{m}$ 走査分のEPMA分析結果から読み取ったLaのc.p.s.のばらつきを $\Delta$ (c.p.s.)と定義した。図7（前添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.85$ ）では、 $\Delta$ (c.p.s.) $=0.119\text{kc.p.s.}$ であった。図8（後添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.25$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=0$ 重量%）では、 $\Delta$ (c.p.s.) $=0.512\text{kc.p.s.}$ であった。図9（後添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.55$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$ 重量%）では $\Delta$ (c.p.s.) $=0.557\text{kc.p.s.}$ を得た。図10（前／後添加方式、 $x=0.20$ 、 $n=5.90$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$ 重量%）では、 $\Delta$ (c.p.s.) $=0.252\text{kc.p.s.}$ であった。図7及び関連した検討から、前添加方式によると $\Delta$ (c.p.s.) $=0.07\sim0.15$ の範囲になり、図8及び9の後添加方式又は図10の前／後添加方式のものと比べてLaが均一に分布しているものと判断される。図8及び9の検討により、後添加方

式によると  $\Delta$  (c.p.s.) = 0.35~0.65 の範囲になり、La の分布が最も不均一なることが分かる。さらに図 8 及び 9 から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の添加により  $\Delta$  (c.p.s.) がやや増大する傾向が認められた。次に、図 10 の検討から、後添加による  $x$  値及び／又は  $y$  値置換の寄与分が 20% 以上 100% 未満である前／後添加方式によると、 $\Delta$  (c.p.s.) は 0.15~0.35 の範囲になり、後添加方式と前／後添加方式との間の La 分布を有するものになると判断される。

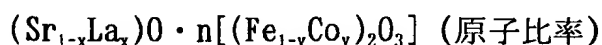
図 11 に、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_0 \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$  (原子比率) (ただし、 $x=0.10\sim0.40$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.9$ 。) の基本組成を有する前添加方式によるフェライト磁石の磁化—温度曲線を示す。縦軸は磁化 (相対値) を示す。 $x=0$  は従来組成 ( $\text{SrO} \cdot 5.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のフェライト磁石の場合である。

各曲線の接線 (破線) と磁化=0 (横軸) との交点を第 1 キュリー点 ( $T_{c1}$ ) とし、各曲線と磁化=0 (横軸) との交点を第 2 キュリー点 ( $T_{c2}$ ) と定義する。図 11 から、前添加方式による  $x=0\sim0.40$  のフェライト磁石の磁化—温度曲線において、 $T_{c1}$  に至る接線 (破線) に対し、○で囲んだ曲線部分は凸になっていることが特徴である。

図 12 は、図 9 (後添加方式、 $x=0.15$ 、 $n=5.55$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$  重量%) で用いたのと同じフェライト磁石から切り出した試料を用いて測定した磁化—温度曲線を示す。さらに図 12 は、図 10 (前／後添加方式、 $x=0.20$ 、 $n=5.90$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4=6$  重量%) で用いたのと同じフェライト磁石から切り出した試料を用いて測定した磁化—温度曲線を示す。図 12 の後添加方式によるものは  $T_{c1}=447^\circ\text{C}$ 、 $T_{c2}=453^\circ\text{C}$  であり、 $T_{c1}$  に至る接線 (破線) に対し、○で囲んだ曲線部分が凹になっている部分を含むのが特徴である。図 12 の前／後添加によるものは  $T_{c1}=445^\circ\text{C}$ 、 $T_{c2}=453^\circ\text{C}$  であり、 $T_{c1}$  に至る接線 (破線) に対し、やはり○で囲んだ曲線部分が凹になっている部分を含んでいる。

#### 実施例 24

$\text{SrO} \cdot 5.9\text{Fe}_2\text{O}_3$  の基本組成を有する仮焼粗粉を用い、かつ微粉碎平均粒径を  $0.65\ \mu\text{m}$ 、微粉碎時の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量を 7 重量%とした以外は実施例 2 と同様にして、下記基本組成：

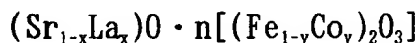


(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.55$ 。)を有する後添加方式によるフェライト磁石を作製した。このフェライト磁石の  $20^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ における  $4\pi I-H$  曲線を図 13 に示す。このフェライト磁石は後添加方式でかつ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を所定量添加するとともに、微粉碎平均粒径を  $0.4\sim 0.65\mu\text{m}$  という高 Br 化に好適な条件に調整することにより、 $20^{\circ}\text{C}$ における Br が  $4.4\text{kG}$  であり、 $iH_c$  が  $4.5\text{kOe}$  であり、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) が 95%という極めて高い Br、 $iH_c$  及び角形比 ( $H_k/iH_c$ ) を実現した。

この高性能フェライト磁石の  $-40^{\circ}\text{C}$ における限界減磁界強度 ( $\Delta H$ ) の測定結果を以下に説明する。図 13 において、フェライト磁石を配した磁気回路より求めた動作線  $p_i$  における、 $B-H$  曲線上の動作点は A にあり、 $4\pi I-H$  曲線上における対応点は Q である。 $p_i = p_c + 1 = 3$  ( $p_i$  は  $4\pi I-H$  曲線上のパーミアンス係数、 $p_c$  は  $B-H$  曲線上のパーミアンス係数) の条件で測定したところ、図 13 に示す通り、 $\Delta H = 22400\text{e}$  が得られた。 $p_i'$  は動作線  $p_i$  に平行な動作線である。 $-40^{\circ}\text{C}$ 、 $p_i = p_c + 1 = 3$  の条件において、 $\Delta H$  が印加される前の A 点の動作点磁束密度は ( $B_{d1}$ ) である。 $\Delta H = 22400\text{e}$  が印加されると動作線  $p_i'$  と  $4\pi I-H$  曲線との交点 C に対応する  $B-H$  曲線上の D 点に動作点が移動する。その後、減磁界が取り除かれた後  $\Delta H = 0$  の状態では実質上 A 点に動作点が復帰し重なる。このため、 $\Delta H$  印加前の A 点の磁束密度 ( $B_{d1}$ ) =  $3650\text{G}$  と  $\Delta H$  を印加し除去した後の動作点 (A 点に戻っている) の磁束密度 ( $B_{d2}$ ) とはほぼ等しい。よって、 $[(B_{d1} - B_{d2}) / B_{d1}] \times 100 (\%)$  で定義される不可逆減磁率はほぼ 0% である。

#### 比較例 8

前添加方式により、下記基本組成：



(ただし、 $x=0.15$ 、 $y=x/2n$ 、 $n=5.85$ 。)となるように原料を配合した以外は、比較例 4 と同様にしてフェライト磁石を作製した。このフェライト磁石の  $+20^{\circ}\text{C}$  及び  $-40^{\circ}\text{C}$  における  $4\pi I-H$  曲線を図 14 に示す。このフェライト磁石は前添加方式により作製したために、 $20^{\circ}\text{C}$  における Br は  $4.4\text{kG}$  と高く、また  $iH_c$  は  $4.5\text{kOe}$  と高いが、角形比 ( $H_k/iH_c$ ) は 76% と悪かった。

この角形比の悪いフェライト磁石に対し、図 13 と同様にして  $-40^{\circ}\text{C}$  における限



界減磁界強度 ( $\Delta H'$ ) を測定した結果を図 14 に示す。図 14 において、フェライト磁石を配した磁気回路より求めた動作線  $p_i$  における、 $B-H$  曲線上の動作点は  $H$  にあり、 $4\pi I-H$  曲線上における対応点は  $K$  である。 $p_i'$ 、 $p_i''$  は動作線  $p_i$  に平行な動作線である。図 14 に示す通り、 $-40^\circ\text{C}$ 、 $p_i=3$  の条件で減磁しない限界の印加磁界強度： $\Delta H' = 5600\text{e}$  (図 13 の  $\Delta H$  対比で 25%) が得られた。次に、図 13 と同様に  $22400\text{e}$  の減磁界を印加後除去した後の不可逆減磁率を測定した。 $-40^\circ\text{C}$ 、 $p_i=3$  の条件において、減磁界 ( $22400\text{e}$ ) が印加されると動作線  $p_i'$  と  $4\pi I-H$  曲線との交点  $F$  に対応する  $B-H$  曲線上の  $G$  点に動作点が移動する。その後、減磁界 ( $22400\text{e}$ ) が取り除かれた状態では実質上  $H'$  点に動作点が復帰する。 $H'$  点の動作点磁束密度 ( $Bd_2'$ )  $= 3240\text{G}$  である。減磁界 ( $22400\text{e}$ ) を印加する前の  $H$  点の動作点磁束密度 ( $Bd_1'$ )  $= 3640\text{G}$  なので、不可逆減磁率  $= [(3640 - 3240) / 3640] \times 100 (\%) = 11.0\%$  になり、図 13 の場合と比べて大きく減磁することが分かった。

図 13 及び 14 について検討した結果、 $R=\text{La}$  かつ  $M=\text{Co}$  とし、 $20^\circ\text{C}$  において  $4100\text{G}$  以上の  $Br$  と  $40000\text{e}$  以上の  $iH_c$  と  $92.3\%$  以上の  $(H_k/iH_c)$  とを有する本発明のフェライト磁石の場合、 $-40^\circ\text{C}$ 、 $p_i \geq 3$  の条件下で、 $\Delta H$  を好ましくは  $10000\text{e}$  以上、より好ましくは  $15000\text{e}$  以上、特に好ましくは  $20000\text{e}$  以上にすることができる。さらにこの場合は  $4 \sim 24$  極、より好ましくは  $4 \sim 16$  極の対称又は非対称磁極を着磁形成できるラジアル異方性又は極異方性の中実円筒状磁石、リング磁石として好適である。さらに前記中実円筒状磁石又はリング磁石は一体構造体又は貼り合わせた構造体で構成してもよい。また例えば前記フェライト磁石の一体構造体又は貼り合わせた構造体で複写機用の長尺マグネツトロールを構成することができる。本発明による回転機、複写機等の性能向上、小型化への寄与は非常に大きい。

さらに、 $R=\text{La}$  かつ  $M=\text{Co}$  と  $\text{Zn}$  及び/又は  $\text{Mn}$  とし、 $20^\circ\text{C}$  において  $4200\text{G}$  以上の  $Br$  と  $30000\text{e}$  以上の  $iH_c$  と  $93.5\%$  以上の  $(H_k/iH_c)$  とを有する本発明のフェライト磁石においても、 $\Delta H$  を大きく改善し、かつ不可逆減磁率を小さく抑えることができる。

上記実施例では  $\text{Sr}$  系フェライトにおいて ( $R$ 、 $M$ ) 置換した場合を記載したが

、Ba 系フェライト又は (Sr、Ba) 系フェライトにおいて (R、M) 置換した場合にも同様に、従来のフェライト磁石と比べて高い保磁力  $iH_c$  (又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度  $Br$ ) を有する実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石が得られる。

また本発明のマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石には、 $SiO_2$  及び  $CaO$  以外に、 $B_2O_3$ 、Bi 化合物等の磁気特性向上に有用な化合物を添加しても良い。また本発明のフェライト磁石は上記必須添加物の他に所定量以下の不可避的不純物を含有していても良い。

#### 産業上の利用可能性

本発明のフェライト磁石は、モル比  $n$  を自在に調整できる後添加方式又は前／後添加方式を用いることにより、希土類元素の濃度が結晶粒界で高いミクロ組織を有するのみならず、量産が容易であり、従来のフェライト磁石と比べて高い保磁力  $iH_c$  (又は高い保磁力  $iH_c$  及び残留磁束密度  $Br$ ) と高い角形比 ( $H_k/iH_c$ ) とを有するとともに、収縮率の変動が小さく抑えられる。

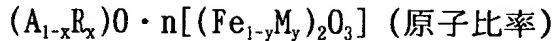
このような特徴を有する本発明のフェライト磁石は、高い  $Br$  及び高い  $iH_c$  が要求される各種の回転機、アクチュエータ等に非常に有用である。Co 含有量が 10 原子%未満では  $iH_c$  が著しく減少し、95 原子%を超えると Zn の添加効果がほぼ消失する。

本発明の一実施例によるフェライト磁石は、従来のフェライト磁石と同等以上の  $Br$  を保持しつつそれよりも高い  $iH_c$  を有するので、ABS 用やスタータ用モーター等への応用が期待される。

本発明の他の実施例によるフェライト磁石は、従来のフェライト磁石と同等以上の  $iH_c$  を保持しつつかつそれよりも高い  $Br$  を有することので、空調機 (エアコン) 用やコンプレッサー用モーター等への応用が期待される。

## 請求の範囲

## 1. 下記一般式：



(ただし、AはSr及び／又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、MはCo、Mn、Ni及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、x、y及びnはそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石において、前記R元素及び／又は前記M元素が化合物の状態で仮焼後の粉碎工程で添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

2. 請求の範囲第1項に記載のフェライト磁石において、前記R元素がLa、Nd、Pr、Ceからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするフェライト磁石。

3. 請求の範囲第2項に記載のフェライト磁石において、Laを必ず含むことを特徴とするフェライト磁石。

4. 請求の範囲第3項に記載のフェライト磁石において、前記R元素がLa単独であることを特徴とするフェライト磁石。

5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素がCo単独であることを特徴とするフェライト磁石。

6. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素がCoとMn及び／又はNiであり、Mnを含有する場合はその含有量が0.4原子%以上であることを特徴とするフェライト磁石。

7. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素がNi及び／又はMnであり、Mnを含有する場合はその含有量が0.4原子%以上であることを特徴とするフェライト磁石。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前

記R元素及び／又は前記M元素が酸化物又は水酸化物の状態で添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のフェライト磁石において、仮焼後の微粉碎工程でさらに鉄化合物が添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

10. 請求の範囲第9項に記載のフェライト磁石において、鉄化合物の後添加量が鉄の全含有量の0.1～11重量%（鉄元素基準）であることを特徴とするフェライト磁石。

11. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記R元素の濃度が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界において高いことを特徴とするフェライト磁石。

12. 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記R元素がLaで、前記M元素がCoであり、かつ20℃において4,100G以上の残留磁束密度Brと4,000e以上の保磁力iHcと92.3%以上の角形比(Hk/iHc)とを有することを特徴とするフェライト磁石。

13. 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記R元素がLaで、前記M元素がCoとMn及び／又はZnであり、かつ20℃において4,200G以上の残留磁束密度Brと3,000e以上の保磁力iHcと93.5%以上の角形比(Hk/iHc)とを有することを特徴とするフェライト磁石。

14. 下記一般式：



(ただし、AはSr及び／又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、MはCo、Mn、Ni及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、x、y及びnはそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石において、前記R元素及び／又は前

記M元素が化合物の状態で仮焼前の混合工程で添加されているとともに、仮焼後の粉碎工程でも添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

15. 請求の範囲第 14 項に記載のフェライト磁石において、前記R元素が La、Nd、Pr、Ce からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするフェライト磁石。

16. 請求の範囲第 15 項に記載のフェライト磁石において、La を必ず含むことを特徴とするフェライト磁石。

17. 請求の範囲第 16 項に記載のフェライト磁石において、前記R元素が La 単独であることを特徴とするフェライト磁石。

18. 請求の範囲第 14 項～第 17 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素が Co 単独であることを特徴とするフェライト磁石。

19. 請求の範囲第 14 項～第 17 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素が Co と Mn 及び／又は Ni であり、Mn を含有する場合はその含有量が 0.4 原子%以上であることを特徴とするフェライト磁石。

20. 請求の範囲第 14 項～第 17 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記M元素が Ni 及び／又は Mn であり、Mn を含有する場合はその含有量が 0.4 原子%以上であることを特徴とするフェライト磁石。

21. 請求の範囲第 14 項～第 20 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記R元素及び／又は前記M元素が酸化物又は水酸化物の状態で添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

22. 請求の範囲第 14 項～第 21 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、仮焼後の微粉碎工程でさらに鉄化合物が添加されていることを特徴とするフェライト磁石。

23. 請求の範囲第 14 項～第 22 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記R元素及び／又は前記M元素の後添加量が前記R元素及び／又は前記M元素の全含有量の 20 原子%以上 100 原子%未満であることを特徴とするフェライト磁石。

24. 請求の範囲第 22 項に記載のフェライト磁石において、鉄化合物の後添加量が鉄の全含有量の 0.1～11 重量%（鉄元素基準）であることを特徴とするフェライ

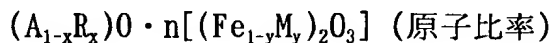
ト磁石。

25. 請求の範囲第 14 項～第 24 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記 R 元素の濃度が前記マグネトプランバイト型結晶粒内よりも粒界において高いことを特徴とするフェライト磁石。

26. 請求の範囲第 14 項～第 25 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記 R 元素が La で、前記 M 元素が Co であり、かつ 20°C において 4,100G 以上の残留磁束密度 Br と 4,000e 以上の保磁力 iHc と 92.3%以上の角形比 (Hk/iHc) とを有することを特徴とするフェライト磁石。

27. 請求の範囲第 14 項～第 25 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、前記 R 元素が La で、前記 M 元素が Co と Mn 及び／又は Zn であり、かつ 20°C において 4,200G 以上の残留磁束密度 Br と 3,000e 以上の保磁力 iHc と 93.5%以上の角形比 (Hk/iHc) とを有することを特徴とするフェライト磁石。

28. 下記一般式：



(ただし、A は Sr 及び／又は Ba であり、R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、M は Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x、y 及び n はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。) により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石を製造する方法において、Sr 及び／又は Ba の化合物と鉄化合物とを均一に混合した後仮焼し、得られた仮焼粉の粉碎工程で前記 R 元素及び／又は前記 M 元素を化合物の状態で添加し、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

29. 請求の範囲第 28 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 R 元素の化合物として La、Nd、Pr、Ce からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物又は水酸化物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

30. 請求の範囲第 28 項又は第 29 項に記載のフェライト磁石の製造方法において

、前記M元素の化合物として Co 化合物のみを添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

31. 請求の範囲第 28 項又は第 29 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記M元素の化合物として Co 化合物と Mn 化合物及び／又は Ni 化合物を添加し、Mn 化合物を添加する場合は Mn 元素の含有量が 0.4 原子%以上となる量とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

32. 請求の範囲第 28 項又は第 29 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記M元素の化合物として Ni 化合物及び／又は Mn 化合物を添加し、Mn 化合物を添加する場合は Mn 元素の含有量が 0.4 原子%以上となる量とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

33. 請求の範囲第 28 項～第 32 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、前記R元素及び／又は前記M元素の酸化物又は水酸化物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

34. 請求の範囲第 28 項～第 33 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、仮焼後の微粉碎工程でさらに鉄化合物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

35. 請求の範囲第 34 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、鉄化合物の後添加量を鉄の全含有量の 0.1～11 重量%（鉄元素基準）とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

36. 請求の範囲第 28 項～第 35 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、後添加前の仮焼粉の組成が  $5 \leq n \leq 6$  の条件を満たすことを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

37. 下記一般式：



(ただし、Aは Sr 及び／又は Ba であり、Rは Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、Mは Co、Mn、Ni 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x、y 及び n はそれぞれ下記条件：

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石を製造する方法において、Sr 及び／又は Ba の化合物と鉄化合物とを均一に混合する工程で、前記 R 元素及び／又は前記 M 元素の化合物を 0 原子%超で 80 原子%以下(元素基準)の割合で添加し、得られた均一な混合物を仮焼し、得られた仮焼粉の粉碎工程で前記 R 元素及び／又は前記 M 元素の化合物の残量を添加し、焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

38. 請求の範囲第 37 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 R 元素の化合物として La、Nd、Pr、Ce からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物又は水酸化物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

39. 請求の範囲第 37 項又は第 38 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 M 元素の化合物として Co 化合物のみを添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

40. 請求の範囲第 37 項又は第 38 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 M 元素の化合物として Co 化合物と Mn 化合物及び／又は Ni 化合物を添加し、Mn 化合物を添加する場合は Mn 元素の含有量が 0.4 原子%以上となる量とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

41. 請求の範囲第 37 項又は第 38 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 M 元素の化合物として Ni 化合物及び／又は Mn 化合物を添加し、Mn 化合物を添加する場合は Mn 元素の含有量が 0.4 原子%以上となる量とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

42. 請求の範囲第 37 項～第 41 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、前記 R 元素及び／又は前記 M 元素の酸化物又は水酸化物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

43. 請求の範囲第 37 項～第 42 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、仮焼後の微粉碎工程でさらに鉄化合物を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

44. 請求の範囲第 43 項に記載のフェライト磁石の製造方法において、鉄化合物の



後添加量を鉄の全含有量の 0.1～11 重量%（鉄元素基準）とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

45. 請求の範囲第 37 項～第 44 項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、後添加前の仮焼粉の組成が  $5 \leq n \leq 6$  の条件を満たすことを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

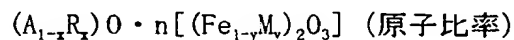
[1999年5月26日(26.05.99)国際事務局受理:新しい請求の範囲  
46-53が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

後添加量を鉄の全含有量の0.1~11重量%(鉄元素基準)とすることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

45. 請求の範囲第37項~第44項のいずれかに記載のフェライト磁石の製造方法において、後添加前の仮焼粉の組成が $5 \leq n \leq 6$ の条件を満たすことを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

46. (追加)

下記一般式:



(ただし、AはSr及び/又はBaであり、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種でありLaを必ず含む、MはCo又はCoとZn及び/又はMnであり、x、y及びnはそれぞれ下記条件:

$$0.01 \leq x \leq 0.4,$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)], \text{ 及び}$$

$$5 \leq n \leq 6$$

を満たす数字である。)により表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、

前記フェライト磁石の磁化-温度曲線において2つのキュリー点を有するとともに、前記磁化-温度曲線の接線を磁化=0(横軸)の方向に引いたときその接線に対して前記磁化-温度曲線において凹の部分の有することを特徴とするフェライト磁石。

47. (追加) 請求の範囲第46項に記載のフェライト磁石において、前記フェライト磁石のc面を、分光結晶がふっ化リチウム(LiF)であり、加速電圧15kV、加速電流 $0.1 \mu A$ 、照射ビーム直径 $1 \mu m$ の条件としたEPMAによりライン分析したときのLaの計数ばらつきを $\Delta$ (c.p.s.)とした場合、 $\Delta$ (c.p.s.)=0.15~0.65であることを特徴とするフェライト磁石。

48. (追加) 請求の範囲第46項又は第47項に記載のフェライト磁石において、MがCo単独であり、20℃において4,100G以上の残留磁束密度Brと4,000e以上の保磁力iHcと92.3%以上の角形比(Hk/iHc)とを有することを特徴とするフェライト磁石。

49. (追加) 請求の範囲第 46 項乃至第 48 項のいずれかに記載のフェライト磁石において、 $4\pi I$  (単位 kG)  $-H$  (単位 kOe) 減磁曲線において、 $-40^{\circ}\text{C}$ 、パーミアンス係数 ( $\mu_i$ ) が  $\mu_i \geq 3$  の条件での限界減磁界強度 ( $\Delta H$ ) が 1,0000e 以上であることを特徴とするフェライト磁石。
50. (追加) 請求の範囲第 46 項又は第 47 項に記載のフェライト磁石において、 $M$  は Co と Zn 及び／又は Mn であり、 $20^{\circ}\text{C}$  において 4,200G 以上の残留磁束密度  $B_r$  と 3,0000e 以上の保磁力  $iH_c$  と 93.5% 以上の角形比 ( $H_k/iH_c$ ) とを有することを特徴とするフェライト磁石。
51. (追加) 請求の範囲第 46 項又は第 47 項に記載のフェライト磁石において、ラジアル異方性または極異方性を有することを特徴とするフェライト磁石。
52. (追加) 請求の範囲第 46 項乃至第 51 項のいずれかに記載のフェライト磁石を用いた回転機。
53. (追加) 請求の範囲第 46 項乃至第 51 項のいずれかに記載のフェライト磁石を用いたマグネトロール。

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 46 項は磁化－温度曲線を明確にするために追加した。

請求の範囲第 47 項は La 分布の均一性を明確にするために追加した。

請求の範囲第 48 項は磁気特性を明確にするために追加した。

請求の範囲第 49 項は磁気特性を明確にするために追加した。

請求の範囲第 50 項は磁気特性を明確にするために追加した。

請求の範囲第 51 項は異方性を明確にするために追加した。

請求の範囲第 52 項は用途を明確にするために追加した。

請求の範囲第 53 項は用途を明確にするために追加した。

図 1

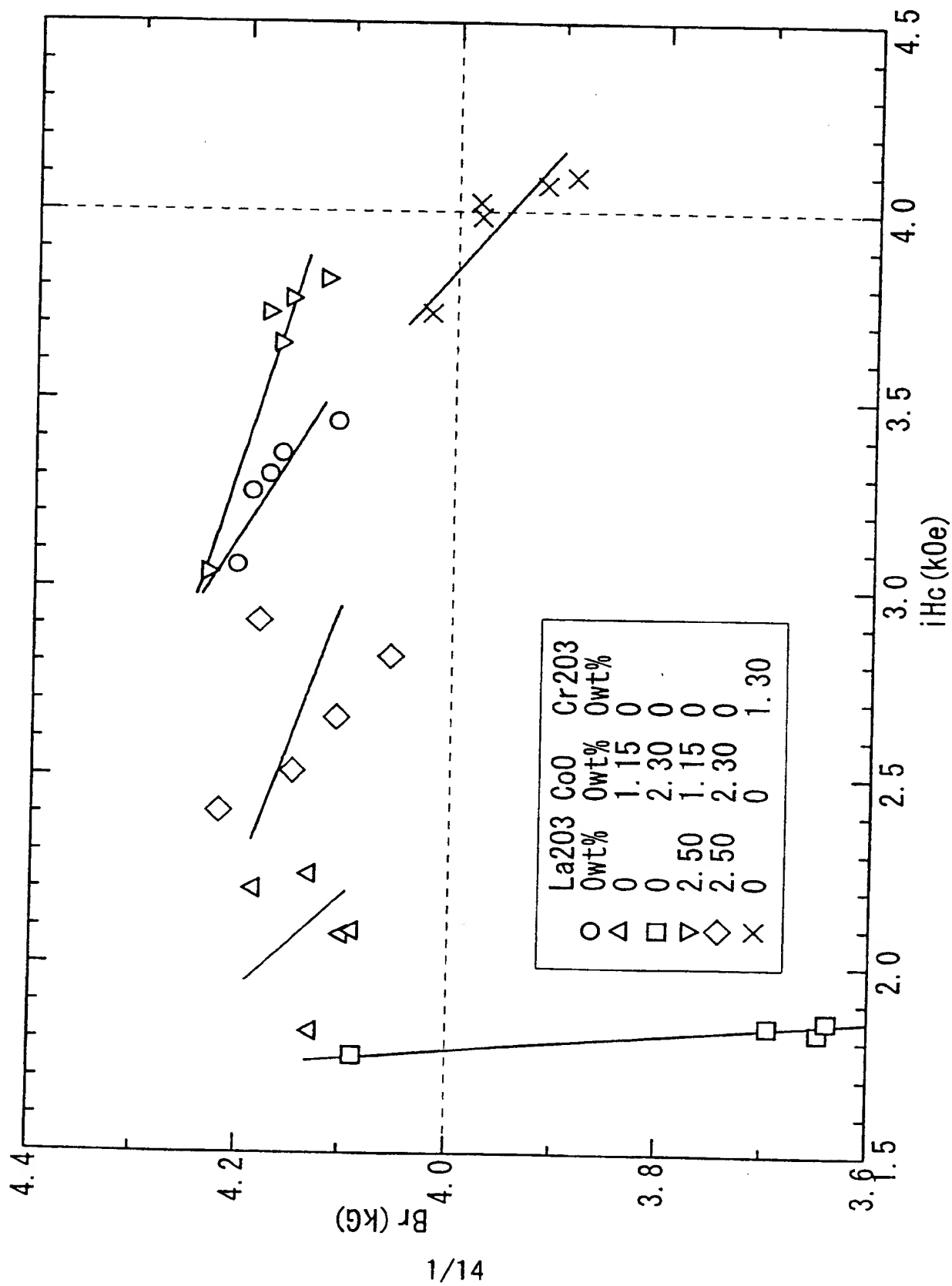




図 2

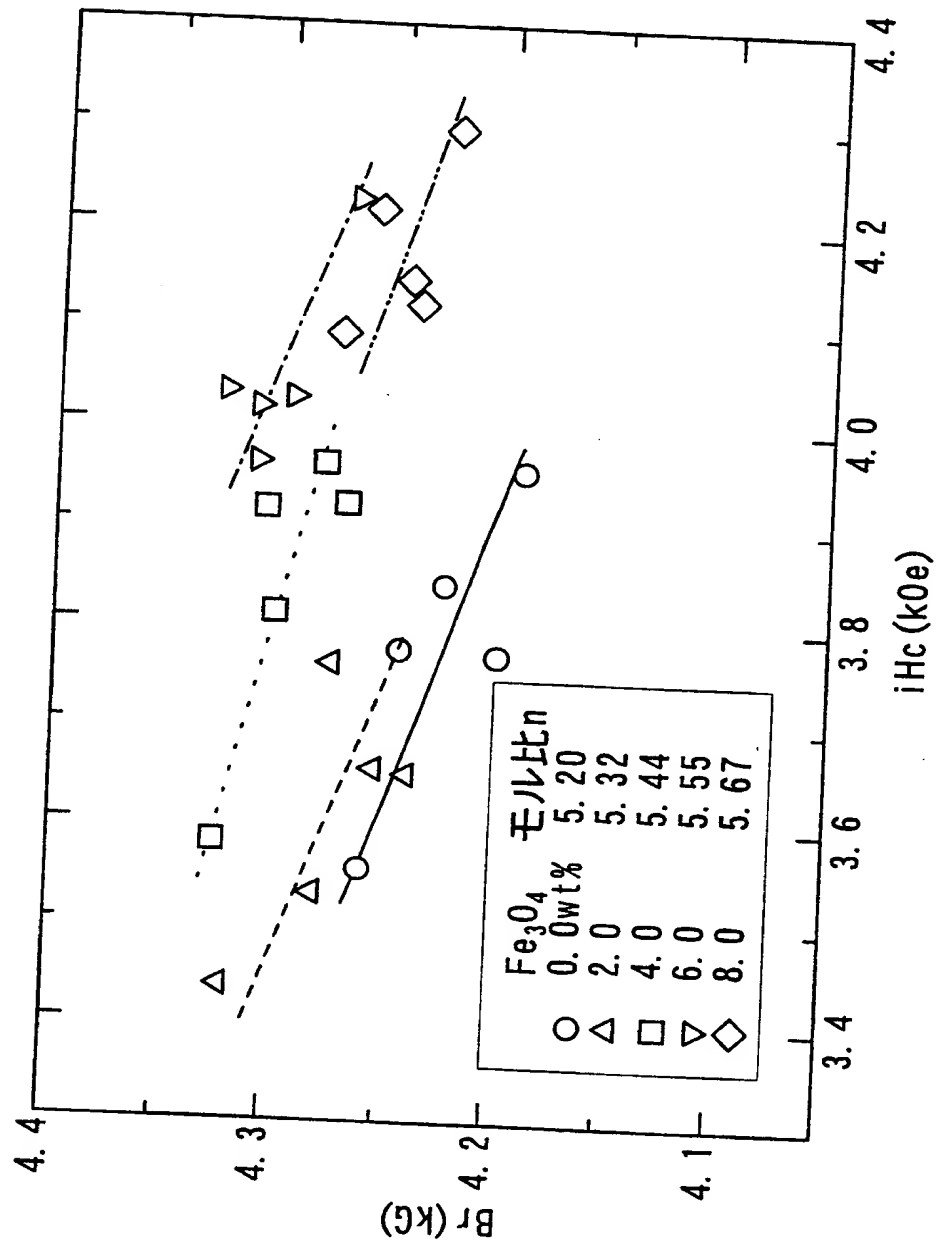






図 3

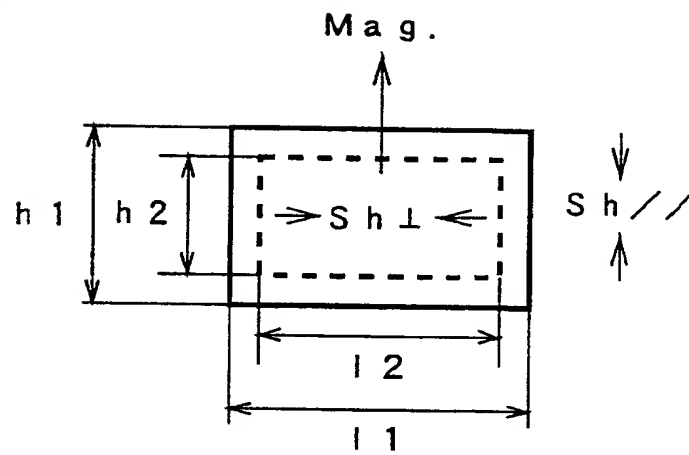




図 4

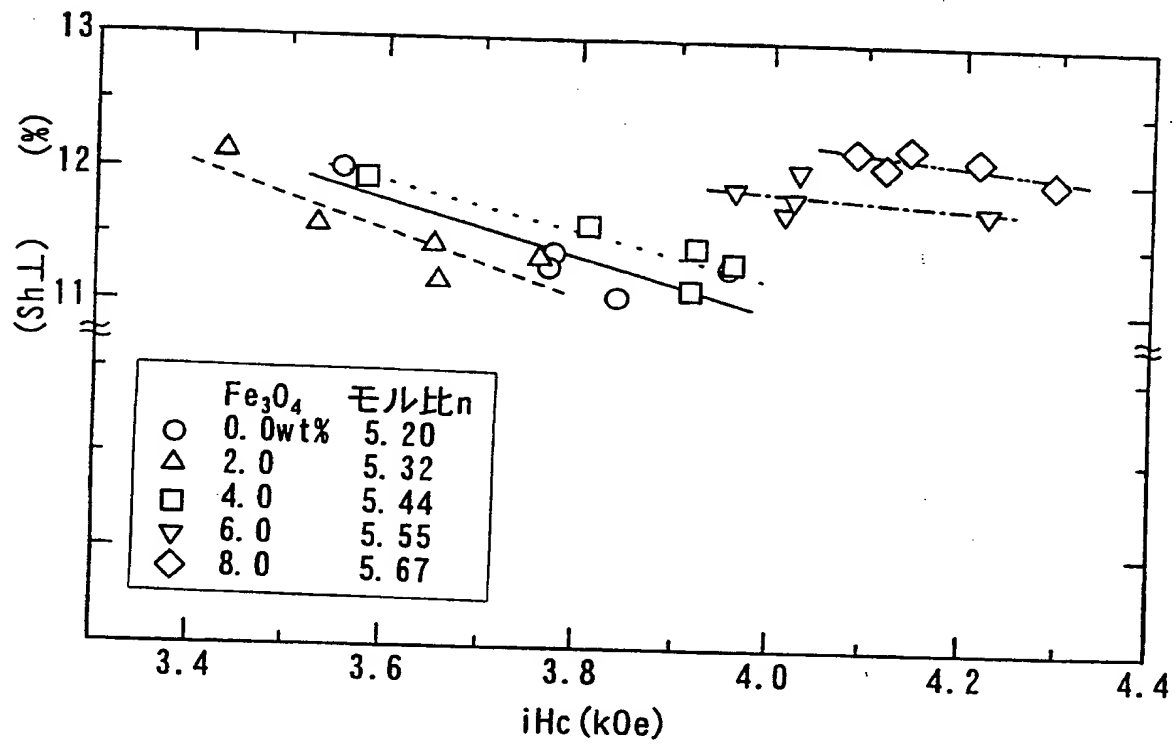
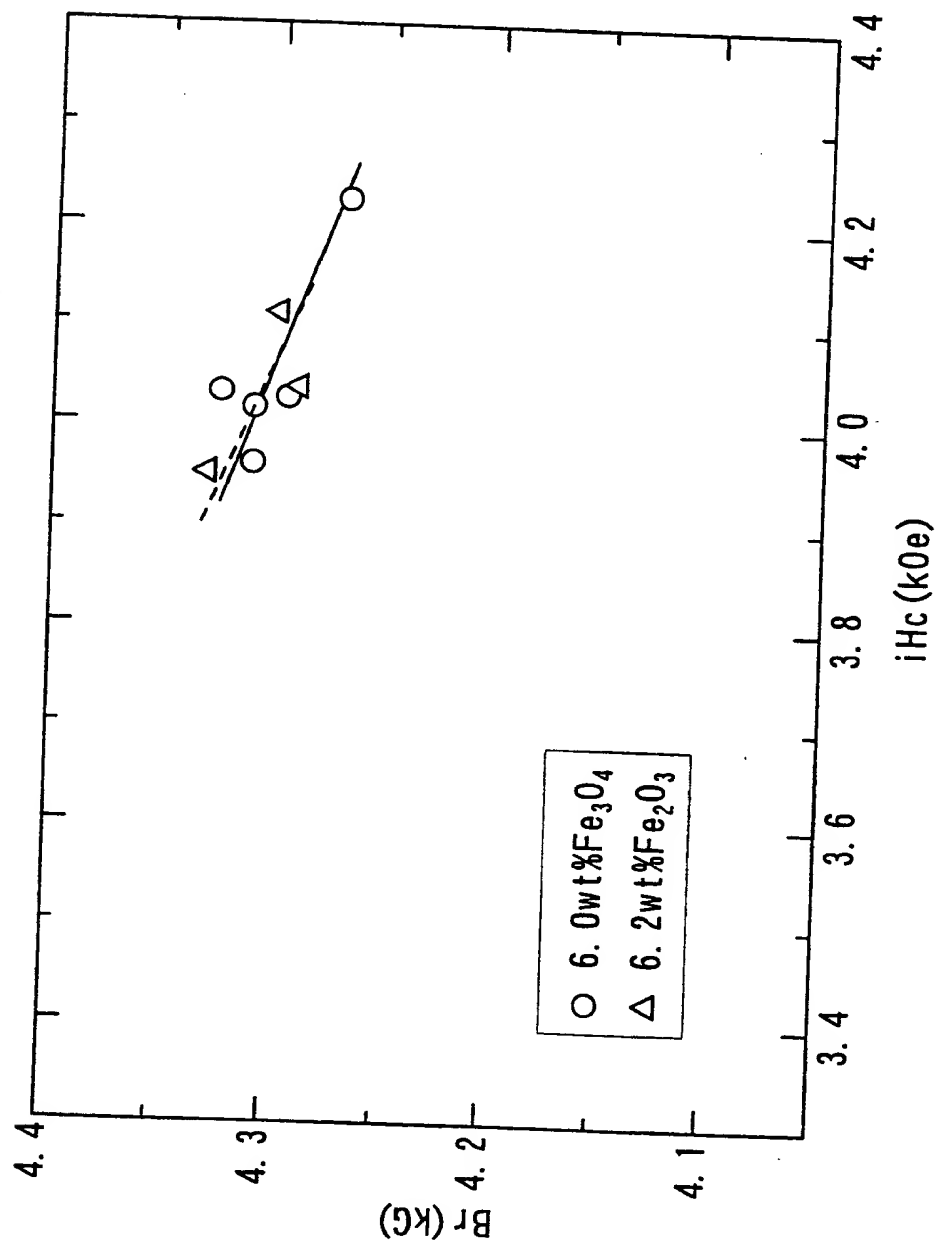




図 5





.

.

.

.

図 6

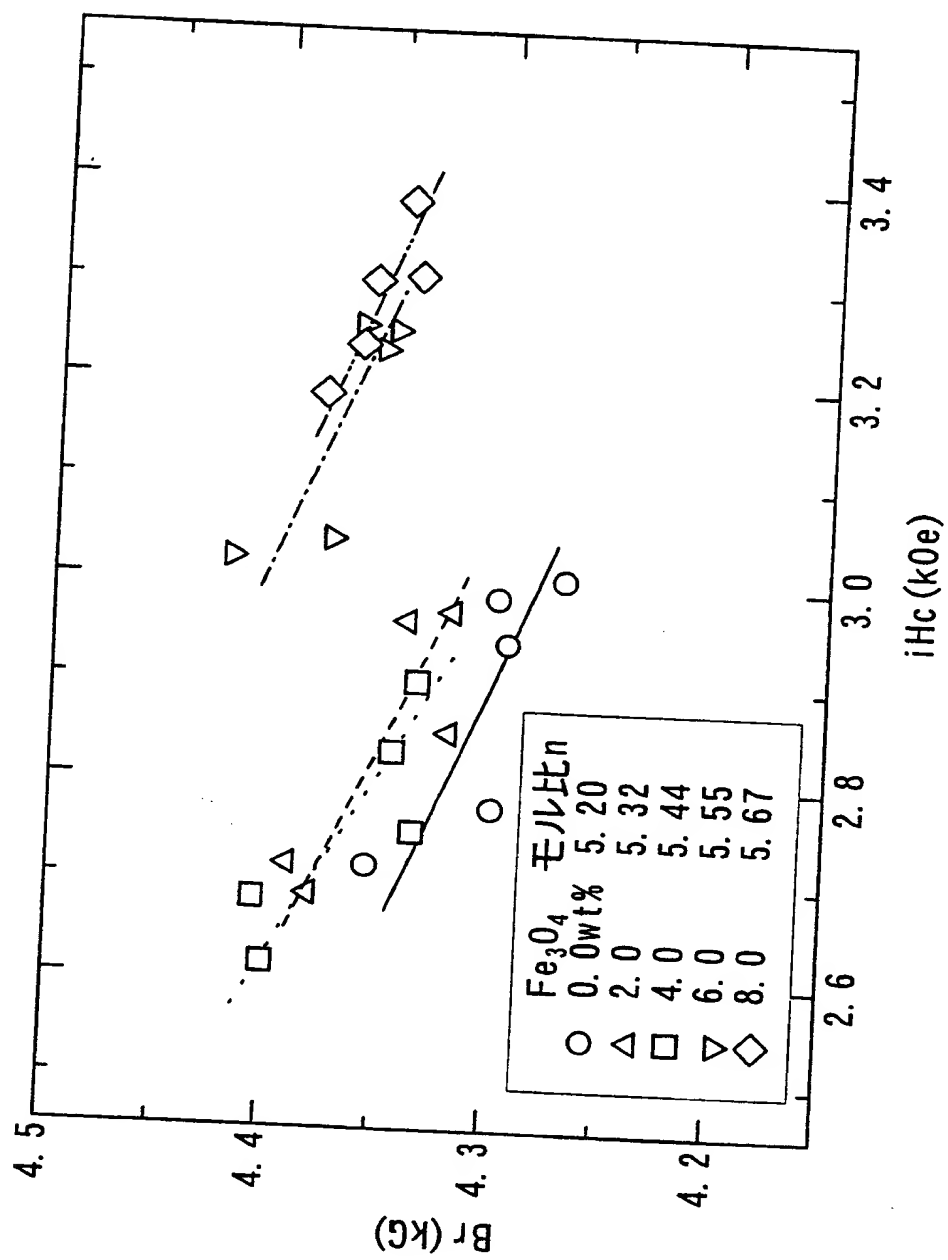






図 7

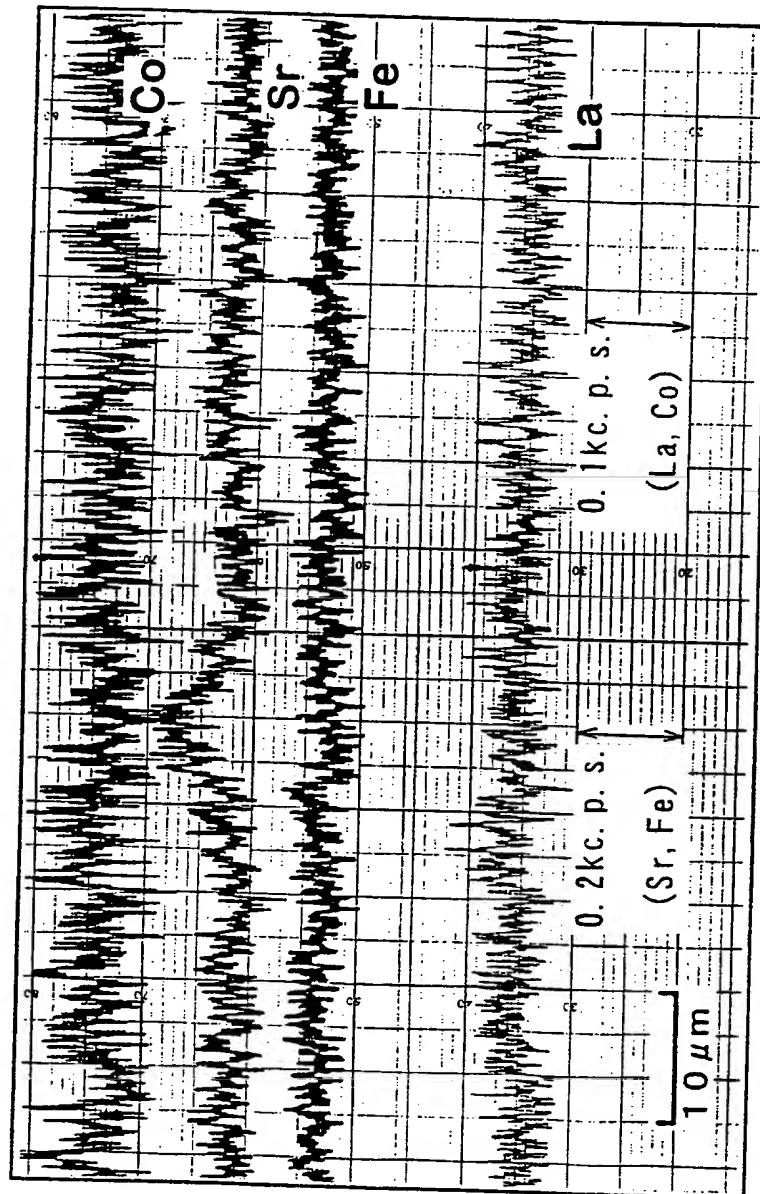

 $\Delta$  (c. p. s.)  $\updownarrow$



図 8

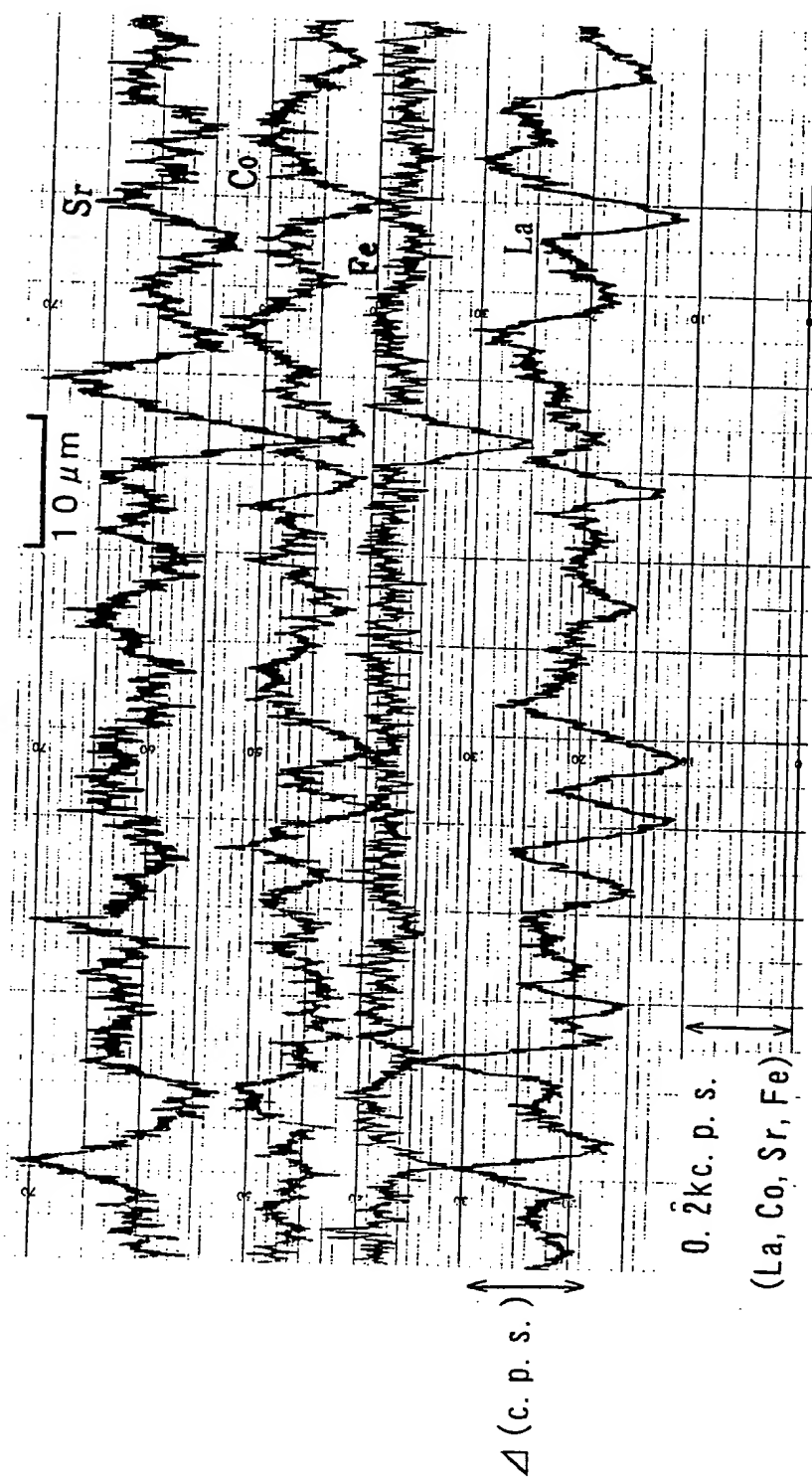
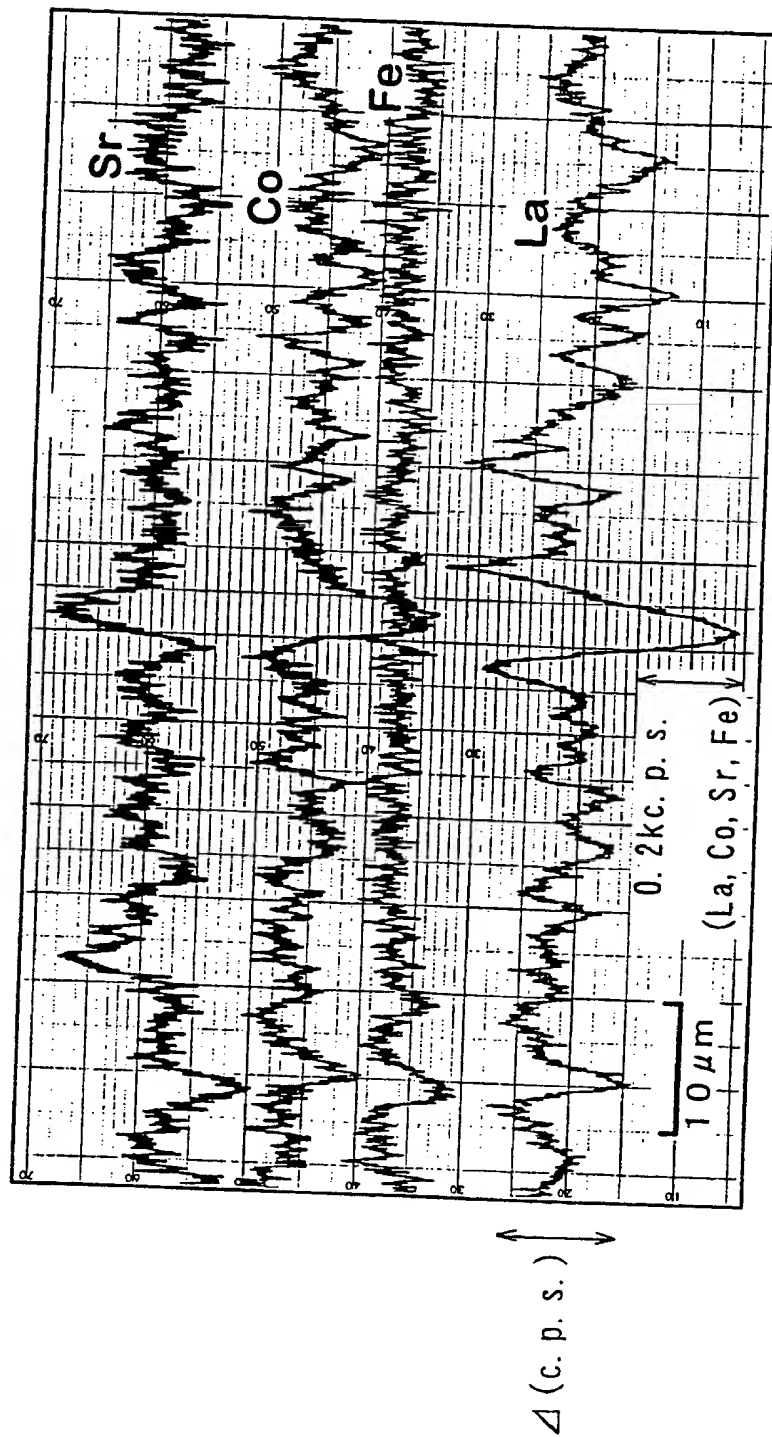




図 9





1

2

3

4

図 10

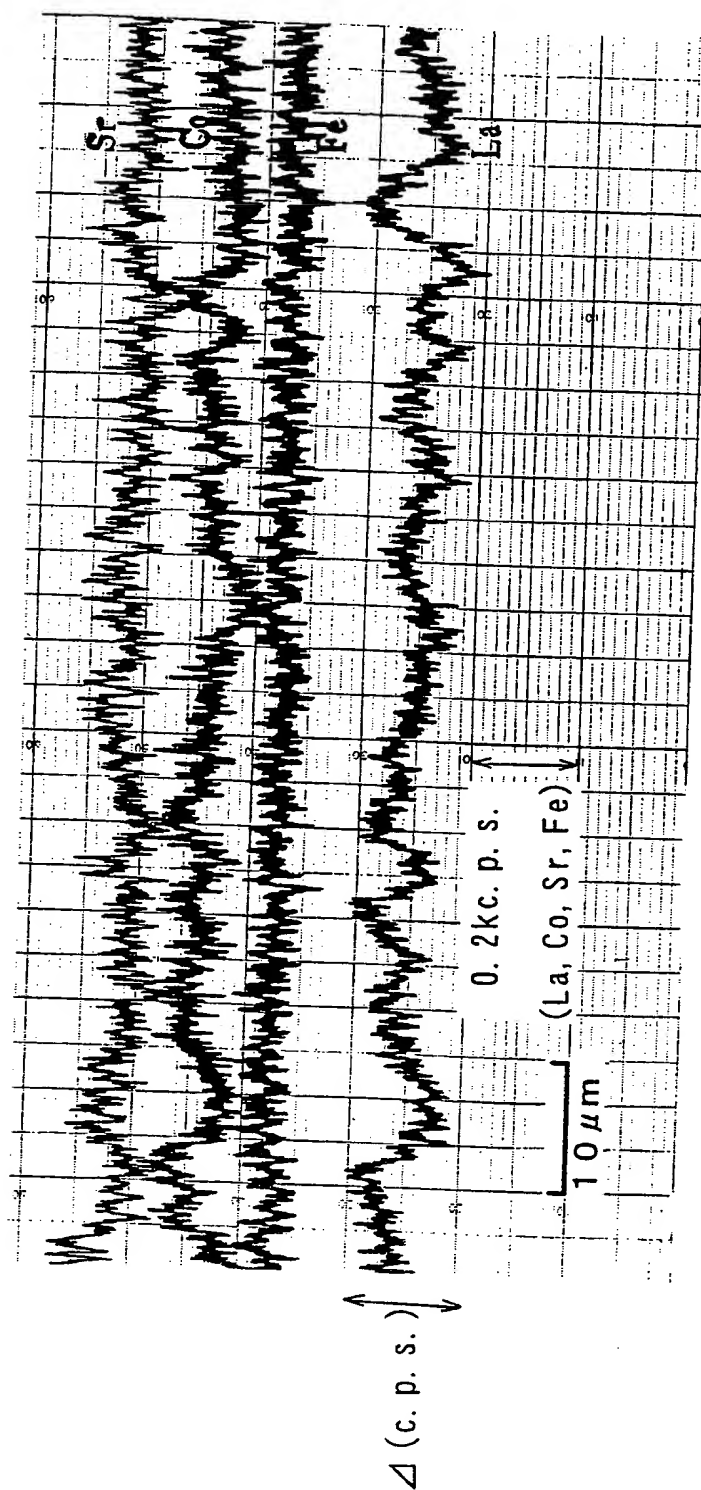






図 1 1

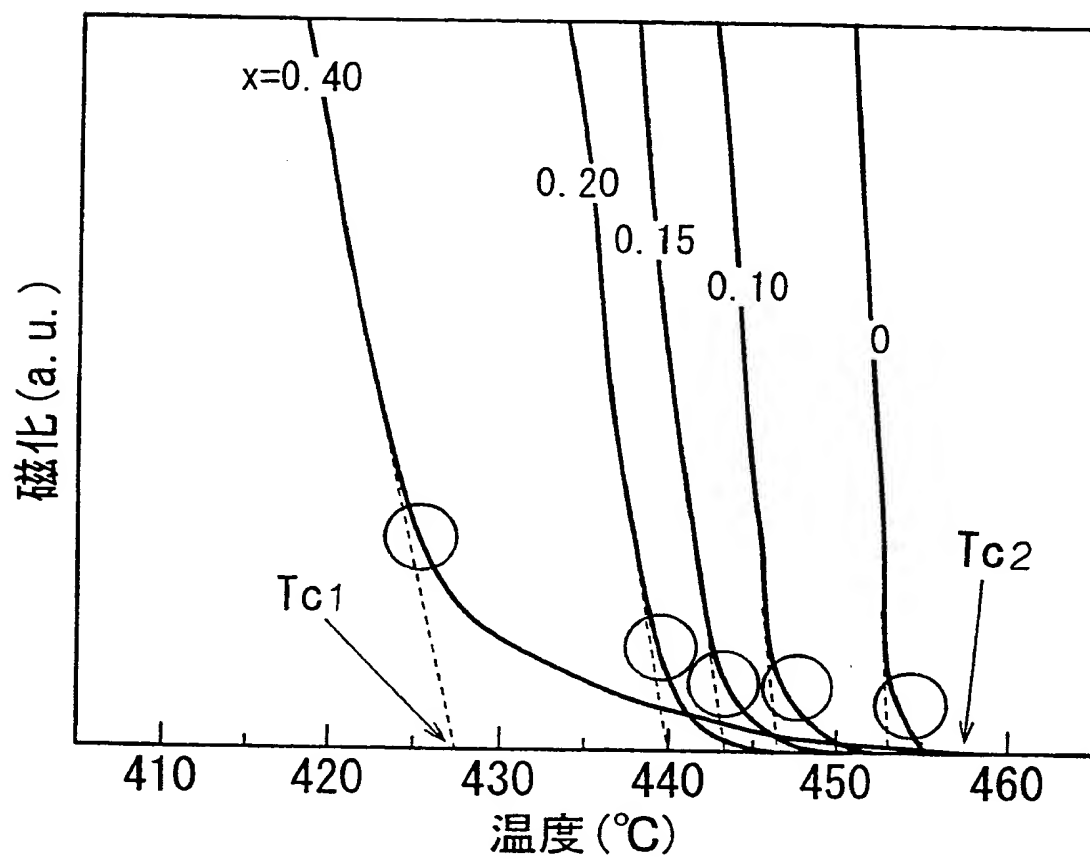
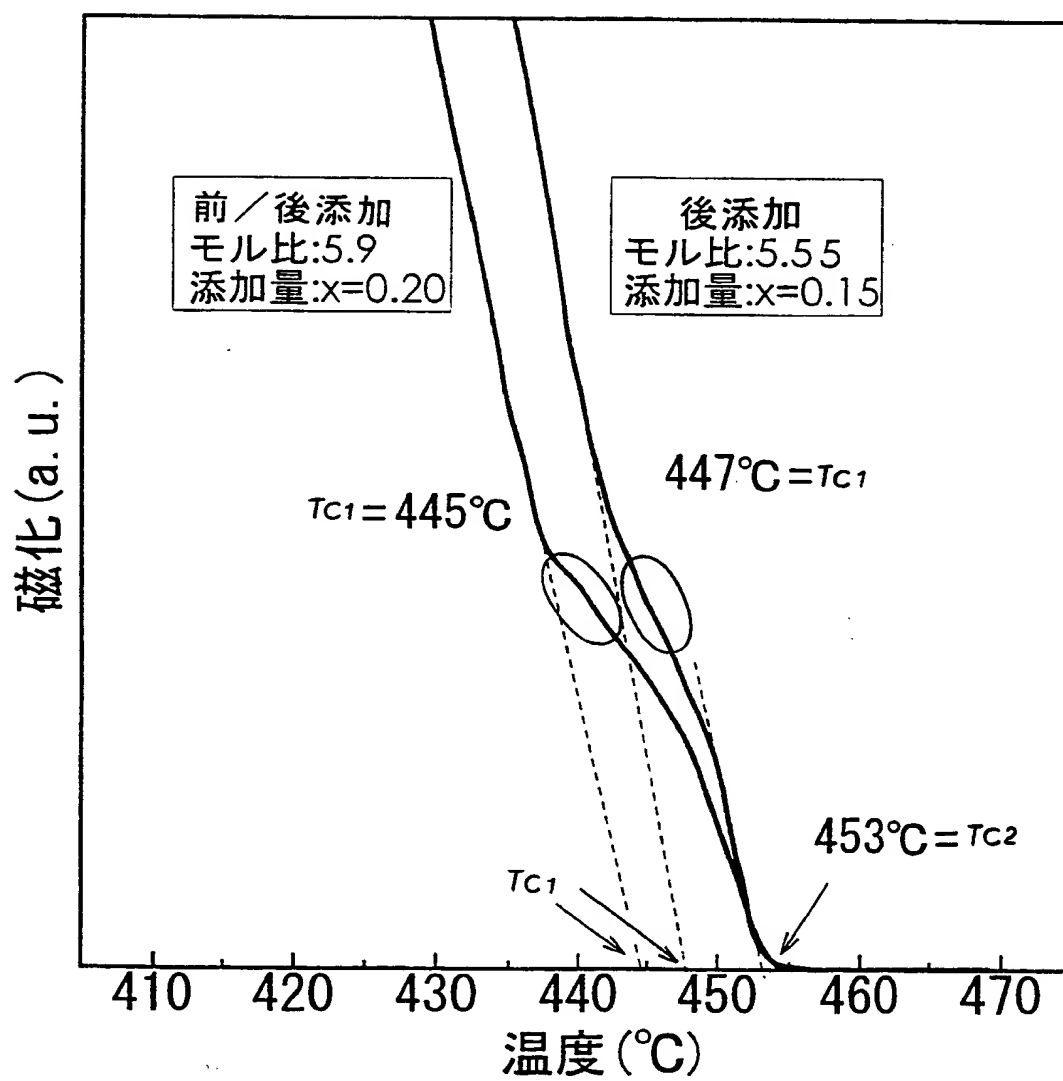




図 1 2





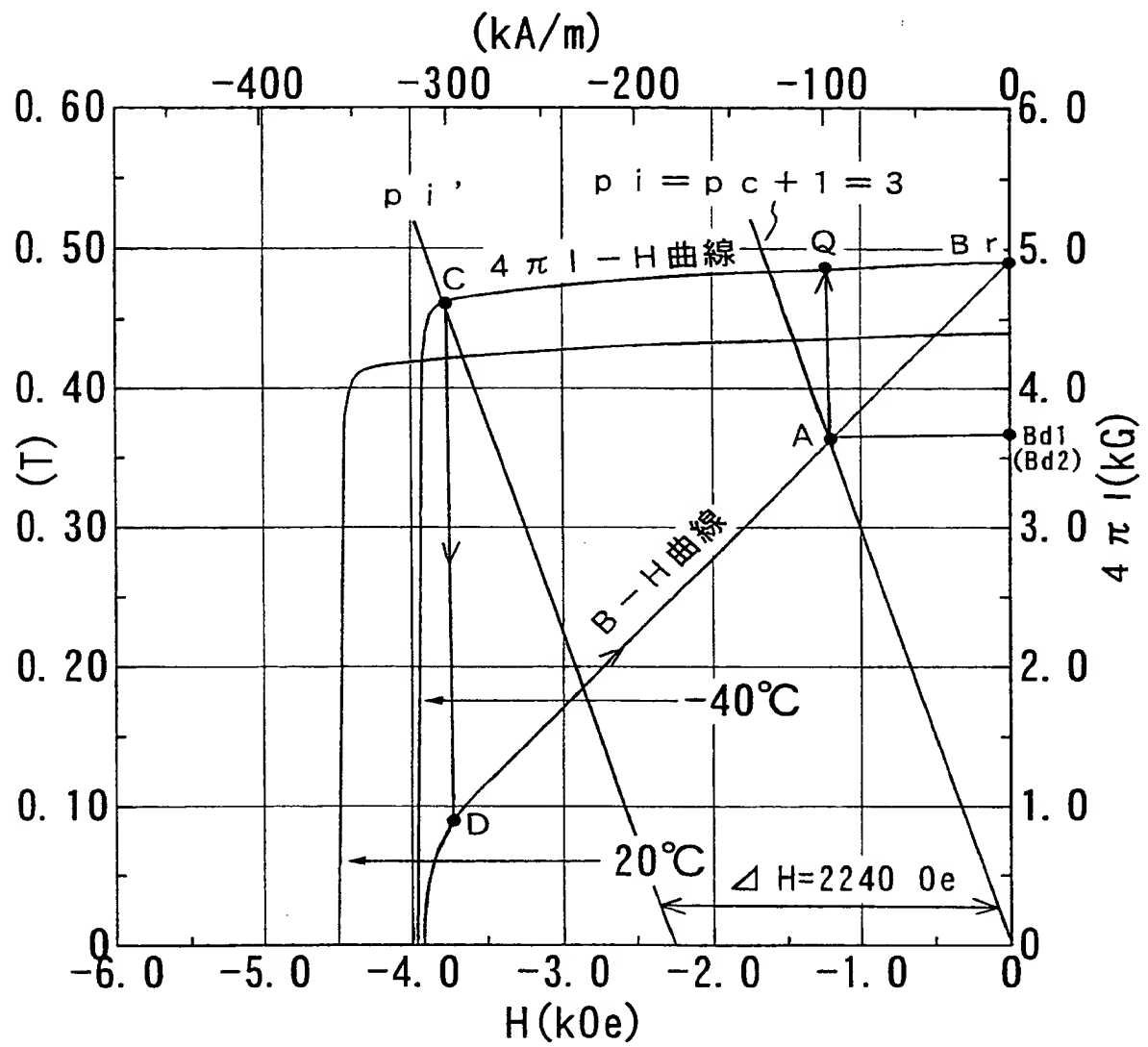
r

s

v

w

図 1 3





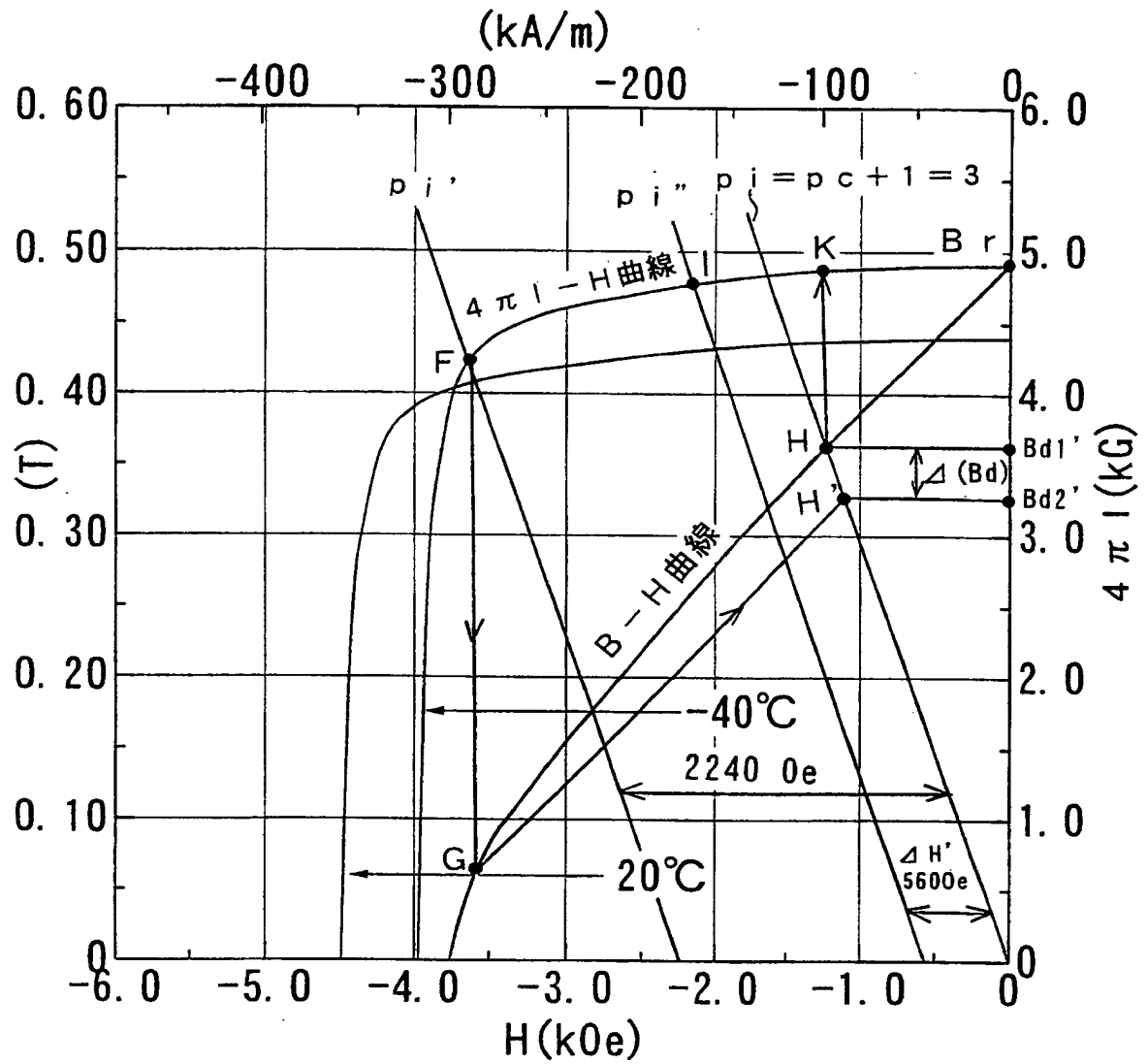
1

2

3

4

図 1 4







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05970

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01F1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01F1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-115715, A (TDK Corp.), 2 May, 1997 (02. 05. 97) & CN, 1150315, A & US, 5846449, A	1-45

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 March, 1999 (23. 03. 99)

Date of mailing of the international search report  
6 April, 1999 (06. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> H01F 1/11

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> H01F 1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-115715, A (ティーディーケー株式会社), 2. 5月. 1997 (02. 05. 97) & CN, 1150315, A & US, 5846449, A	1-45

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 03. 99

国際調査報告の発送日

06.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 義三

5E

7371

電話番号 03-3581-1101 内線 3521

